

LIBRARY
C17 MARIA GREZDANU

PETRE SPACU

CHIMIA

COMBINAȚIILOR COMPLEXE

EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ, BUCUREȘTI - 1969

CHIMIA

COMBINATIILOR COMPLEXE

PETRU SPACU
MARIA BREZEANU



245008
B.C.U. - IASI

130 MAI 1969

PREFAȚĂ

În această carte este tratată chimia unei clase de combinații cunoscute sub numele de compuși de coordinație, combinații complexe, sau simplu complecși. Acestea sînt, în general, combinații, care conțin un atom sau ion central, de obicei un metal, înconjurat de un număr de ioni sau molecule neutre. În funcție de suma sarcinilor ionului central și a grupărilor care-l înconjoară, combinația complexă poate fi un cation, un anion sau o moleculă neutră. Aceste combinații tind să-și mențină identitatea chiar în soluție, deși în unele cazuri poate avea loc o disociere.

Chimia combinațiilor complexe reprezintă unul dintre cele mai importante domenii ale chimiei anorganice, căruia an de an îi sînt consacrate un număr tot mai mare de lucrări. Importanța mereu crescîndă a acestor combinații atît în domeniul cercetării teoretice cît și în cele mai variate domenii ale industriei chimice arată necesitatea unui studiu multilateral al formării și al proprietăților lor fundamentale.

Combinațiile complexe joacă un rol important în industria chimică și în viața însăși.

Astfel aceste combinații își găsesc o largă aplicare în practica de extracție a multor metale din minereurile respective, ca și în metodele de separare ale altora.

Este de asemenea bine cunoscut rolul deosebit de important al combinațiilor complexe în dezvoltarea metodelor de analiză calitativă și cantitativă. Folosirea combinațiilor complexe în acest domeniu oferă posibilități multiple. Astfel, prin alegerea judicioasă a agenților de coordinare, ionii metalici pot fi separați din soluțiile în care se găsesc, sub formă de substanțe greu solubile, ceea ce permite identificarea sau determinarea lor, sau dimpotrivă precipitarea lor poate fi prevenită.

Combinațiile complexe stau la baza unor procese biologice, ca și a unor reacții catalitice. Importanța lor din acest punct de vedere devine evidentă, dacă se amintește că substanța vitală pentru fotosinteza în plante, clorofila, este o com-

binație complexă a magneziului și că hemoglobina, care transportă oxigen în celulele animale, este o combinație complexă a fierului.

În momentul de față, chimia combinațiilor complexe cunoaște o dezvoltare rapidă și antrenează cercetători din multe alte domenii ale chimiei atât teoretice cât și experimentale. Multiplele aplicații ale combinațiilor complexe în biologie au determinat un avînt suplimentar în dezvoltarea acestui domeniu.

În țara noastră există o tradiție veche de cercetare în domeniul chimiei combinațiilor complexe, ai cărei deschizători de drumuri au fost N. Costăchescu, G. Spacu și R. Cernătescu. Continuată de elevii lor, cercetarea în acest domeniu al chimiei, cunoaște în momentul de față o dezvoltare considerabilă în toate școlile de chimie din centrele universitare din țară.

Materialul existent în literatura de specialitate referitor la combinațiile complexe este atât de vast și crește atât de vertiginos, încît este evident că nu poate fi cuprins în întregime în limitele unei astfel de cărți.

Ținînd seama de scopul urmărit de această lucrare, care se adresează în primul rînd studenților anilor IV și V de la facultățile de chimie, doctoranzilor în chimie anorganică ca și celor care lucrează în domeniul combinațiilor complexe, sau folosesc aceste combinații în scop practic, în cele ce urmează vor fi tratate problemele fundamentale, concretizate în următoarele părți:

- Legătura chimică în combinațiile complexe.
- Proprietățile fundamentale ale combinațiilor complexe (stereochemia combinațiilor complexe, proprietățile optice, magnetice, stabilitatea și capacitatea de reacție a combinațiilor complexe).
- Izomeria în chimia combinațiilor complexe. (Se va dezvolta, în general, izomeria geometrică, optică și de legătură.)
- Clase de combinații complexe.

În afara capitolelor cu caracter predominant teoretic, celelalte capitole au fost astfel alese încît materialul prezentat să constituie pe lîngă o introducere în acest domeniu, o orientare asupra problemelor actuale ale chimiei combinațiilor complexe și asupra modului în care sînt rezolvate aceste probleme.

Pentru a face cît mai util materialul cuprins în această lucrare, la tratarea diverselor probleme, autorii au prezentat, în măsura în care acest lucru a fost posibil, cele mai noi date din literatura de specialitate.

De aceea, unele capitole ca „Teoria coordinației a lui Werner”, „Metoda electrostatică precuantică”, care în momentul de față au o importanță mai mult istorică, sînt tratate mai schematic, anume atât cît s-a considerat necesar pentru a se înțelege esența teoriei respective și pentru a se aprecia contribuția ei la dezvoltarea chimiei combinațiilor complexe.

Alte capitole însă ca, de exemplu, „Metodele cuantice”, sînt tratate ceva mai detaliat, considerînd că o tratare chiar calitativă a acestora este utilă pentru descifrarea și înțelegerea oricărui text de specialitate, chiar de către cei care nu posedă aparatul de calcul matematic necesar pentru rezolvarea cantitativă a unor astfel de probleme.

Datorită faptului că această lucrare se adresează în primul rînd studenților, care audiază cursul de chimia combinațiilor complexe, autorii au încercat să prezinte astfel materialul respectiv, încît acesta să corespundă în primul rînd condițiilor unui material didactic. În acest sens, în tratarea fiecărei probleme s-a început cu aspectul clasic, introducerea diverselor noțiuni făcîndu-se în mod treptat, urmărindu-se în felul acesta evoluția concepțiilor teoretice în domeniul respectiv. Chiar dacă în unele cazuri accentul s-a pus pe ceea ce este nou, nu s-au neglijat însă niciodată aspectele „clasice”.

Unele capitole, ca, de exemplu, acelea referitoare la combinațiile complexe cu liganzi ca hidrogen, oxigen etc., sau combinații complexe legate între ele prin reacții de transfer de electroni, cuprind rezultatele unor lucrări foarte noi. Dată fiind importanța deosebită a unor astfel de combinații, s-a considerat indicată includerea lor în această carte.

Autorii vor aprecia orice sugestie menită să contribuie la îmbunătățirea materialului cuprins în această lucrare și la remedierea unor lipsuri inerente unei astfel de lucrări.

AUTORII

CUPRINS

Prefață	5
Partea întâi. LEGĂTURA CHIMICĂ ÎN COMBINAȚII COMPLEXE	13
Introducere	14
Cap. I. Teoria coordinației a lui Werner	15
Cap. II. Reprezentări bazate pe teoria electronică a valenței	22
1. Introducere	22
2. Teoria electrostatică precuantică	24
3. Reprezentări bazate pe teoria polarizării	29
4. Reprezentări bazate pe teoria legăturii covalente	31
Cap. III. Teoriile cuantice ale legăturii coordinative	33
1. Introducere	33
a. Structura electronică a ionilor liberi	35
b. Cuplarea Russell-Saunders	37
c. Cuplarea spin-orbită	40
d. Cuplarea $j-j$	42
e. Scindarea termenilor într-o înconjurare chimică	42
2. Metoda legăturii de valență	46
3. Teoria câmpului cristalin — T.C.C.	50
a. Scindarea termenilor ionului central în câmpuri cu simetrie cubică	51
b. Scindarea termenilor în câmpuri de alte simetrii	55
c. Scindarea termenilor ionilor cu configurație d^n	57
d. Câmp cristalin slab și puternic	58
e. Energia de stabilizare în câmp cristalin	60
4. Teoria câmpului liganzilor — T.C.L.	61
a. Orbitale moleculare σ	65
b. Configurația electronică a combinațiilor complexe	66
Partea a doua. STEREOCHIMIA COMBINAȚIILOR COMPLEXE	71
Cap. IV. Asimetria internă (Efectul Jahn-Teller)	73
1. Combinații complexe octaedrice	74
2. Combinații complexe plan-pătrate	78
3. Combinații complexe tetraedrice	80
Cap. V. Combinații complexe pentacoordinate	82
1. Introducere	82

2. Considerații asupra structurii combinațiilor complexe pentacoordinate	85
3. Tipuri de combinații complexe pentacoordinate	89
a. Combinații complexe pentacoordinate cu liganzi tridentati	89
b. Combinații complexe pentacoordinate cu liganzi tetradentați	91
c. Combinații complexe pentacoordinate cu liganzi monodentați	94
Cap. VI. Combinații complexe cu structură trigonală prismatică	97
Cap. VII. Combinații complexe cu numere de coordinație mai mari decât șase	101
1. Combinații complexe cu un număr de coordinație opt, conținând liganzi bidentati cu atomi donori oxigen	101
2. Combinații complexe cu liganzi bidentati conținând arsen	105
Cap. VIII. Echilibre configuraționale	108
1. Echilibre de asociere	108
2. Echilibrul plan-pătrat tetraedric	112
Cap. IX. Izomeria combinațiilor complexe	124
1. Introducere	124
a. Izomeria de coordinare	124
b. Polimeria de coordinare	125
c. Izomeria de ionizare	125
d. Izomeria de hidratare (de solvatare)	126
2. Izomeria geometrică	126
a. Introducere	126
b. Tipuri de combinații complexe care prezintă izomerie geometrică	127
c. Metode de preparare și separare ale izomerilor geometrici	139
d. Atribuirea configurației izomerilor geometrici	143
3. Izomeria optică	173
a. Introducere	173
b. Asimetria moleculară	175
c. Asimetria atomului donor	182
d. Combinații complexe conținând liganzi optic activi	187
e. Metode de dedublare	191
f. Configurația izomerilor optici	196
4. Izomeria de legătură	207
a. Nitro- și nitrito-combinații	207
b. Tio- și izotiocianato-combinații	215
c. Selenocianato- și izoselenocianato-combinații	224
<i>Partea a treia. PROPRIETĂȚILE COMBINAȚIILOR COMPLEXE</i>	229
Cap. X. Proprietăți magnetice	231
1. Combinații complexe cu comportare magnetică anormală	232
a. Echilibre spin-înalt și spin-jos la combinații complexe cu număr de coordinație șase	233
b. Combinații complexe cu număr de coordinație patru	236
Cap. XI. Unele particularități ale spectrelor de absorbție ale combinațiilor complexe	241
1. Introducere	241

2. Benzi atribuite câmpului <u>liganzilor</u>	243
a. Reguli de selecție	247
b. Lărgimea benzilor	248
c. Influența liganzilor. Seria spectrochimică	249
d. Seria nefelauxetică	251
e. Regula înconjurării medii	252
3. Benzi cu transfer de sarcină	253
4. Benzi de absorbție proprii liganzilor	254
Cap. <u>XII</u> . Stabilitatea combinațiilor complexe	256 ✓
1. Introducere	256 ✓
2. Rolul ionului metalic	260 ✓
3. Rolul ligandului	262 ✓
a. Efectul de chelare	262 ✓
b. Mărimea ciclului	264
c. Numărul ciclurilor	265
d. Efectul substituției în molecula ligandului	266
e. Efecte de rezonanță	268
f. Legături multiple	268
4. Acizi și baze tari și slabe	269
Cap. <u>XIII</u> . Efectul trans	282
1. Introducere	283
2. Combinații complexe cu număr de coordinație patru	283
a. Date chimice	283
b. Date cinetice	288
c. Studii de raze X	290
d. Spectre IR	292
e. Tăria acidă	293
3. Combinații complexe octaedrice	294
a. Studii cinetice	300
4. Teoriile efectului trans	301
a. Teoria polarizării	301
b. Teoria legăturii π	303
c. Efectul trans σ	306
5. Efectul cis	309
Partea a patra. CLASE DE COMBINAȚII COMPLEXE	313
Cap. XIV. Chelați metalici	315
1. Chelați metalici conținând liganzi cu atom donor oxigen	315
a. Combinații complexe cu oxianioni	315
b. Combinații complexe cu β -dicetone	320
2. Chelați metalici conținând liganzi cu atomi donori oxigen și azot. Combinații complexe cu baze Schiff	344
a. Introducere	344
b. Combinații complexe cu salicilaldimine	344
c. Combinații complexe cu β -cetoamine	362

3. Chelați metalici conținând liganzi bidentați cu atomi donori sulf. Combinații complexe înrudite prin reacții de transfer de electroni	363
a. Combinații complexe cu număr de coordinație patru	365
b. Combinații complexe cu număr de coordinație șase	368
c. Considerații asupra structurii electronice	369
Cap. XV. Combinații complexe cu liganzi macrociclici obținute prin reacții ale liganzilor. Efecte „template“ în sinteza combinațiilor complexe	377
7 Cap. XVI. Combinații complexe polinucleare	383
1. Combinații complexe polinucleare cu punți	383
a. Combinații complexe binucleare	385
b. Combinații complexe trinucleare	388
c. Combinații complexe tetranucleare	390
2. Combinații complexe polinucleare cu punți de sulf	391
3. Combinații complexe polinucleare cu legături metal-metal	398
a. Combinații complexe cu legături metal-metal covalente	398
b. Combinații complexe cu legături metal-metal între atomi diferiți.....	399
c. Combinații complexe cu legături metal-metal de tip donator.....	407
Cap. XVII. Combinații complexe cu liganzi mai puțin obișnuiți	411
1. Combinații complexe conținând <u>hidrogen ca ligand</u>	411 ✓
a. Caracteristicile ionului hidrogen ca ligand	412
b. Stabilitatea hidrurilor complexe	414
c. Reacții chimice ale hidrurilor complexe	414
d. Tipuri de combinații conținând ca ligand <u>ionul de hidrogen</u>	415
2. Combinații complexe conținând <u>oxigen ca ligand</u> (Combinații complexe transportori de oxigen)	417 ✓
3. Combinații complexe conținând ca ligand <u>molecula SO₂</u>	422 ✓
4. Reacții de adiție ale combinațiilor complexe	424
5. Combinații complexe cu liganzi cationici	430
Cap. XVIII. Combinații complexe catalizatori în reacțiile de hidrogenare	432

Dezvoltarea concepțiilor teoretice în domeniul chimiei combinațiilor complexe a urmat același drum ca și în celelalte domenii ale chimiei. De la faptele experimentale, obținute prin numeroase experiențe, s-a trecut la interpretarea acestora pe baza unei teorii.

Acumularea de noi date experimentale a condus uneori la modificări în teoria folosită pentru interpretarea lor, iar alteori la înlăturarea completă a acesteia.

Chimia combinațiilor complexe oferă un exemplu de modul în care teoriile folosite pentru interpretarea datelor experimentale au fost modificate sau chiar complet îndepărtate.

Chiar dacă, în momentul de față unele din aceste teorii au fost părăsite sau sînt din ce în ce mai puțin folosite, în cele ce urmează vor fi totuși expuse pe scurt. O astfel de tratare este justificată pe de o parte de faptul că teoriile cu caracter intuitiv contribuie la înțelegerea teoriilor mai noi, iar pe de altă parte de faptul că elemente ale unora din aceste teorii au păstrat o anumită importanță și în teoriile mai noi.

Structura unei combinații complexe este bine definită atunci cînd sînt cunoscute numărul de coordinație al ionului metalic central, stereochemia moleculei sau ionului complex, conformația ei și natura legăturii metal-ligand. Faptul că natura legăturii metal-ligand este strîns legată de alte caracteristici ale combinației complexe justifică începerea acestei expuneri cu capitolul referitor la legătura chimică în combinații complexe. Lămurirea acestei proprietăți ca și a relației ei cu alte proprietăți fundamentale este determinantă pentru interpretarea structurii și reactivității unei combinații complexe.

În cele ce urmează se va face o prezentare succintă a concepțiilor teoretice în domeniul chimiei combinațiilor complexe, prezentare care va cuprinde:

- teoria coordinației a lui Werner;
- teoria electrostatică precuantică;
- teoria legăturii de valență;
- teoria cîmpului cristalin (T.C.C.);
- teoria cîmpului liganzilor (T.C.L.).

Aceste teorii, care au încercat să explice problemele de bază ale chimiei combinațiilor complexe, ca formarea acestor combinații și proprietățile lor fundamentale, s-au dezvoltat în cadrul teoriilor generale ale interacțiunii chimice. Uneori însă, teoria combinațiilor complexe a depășit cadrul teoriei valenței, în limitele căreia s-a dezvoltat. Astfel teoria coordinației a lui Werner, depășește teoria clasică a valenței, pe care o completează cu noi premise, lărgind însăși noțiunea de valență.

TEORIA COORDINAȚIEI A LUI WERNER

Acumularea unui material experimental bogat în domeniul chimiei combinațiilor complexe a condus la necesitatea interpretării acestor date. În acest scop au fost propuse diverse teorii, fiecare corespunzând treptei de dezvoltare a chimiei, în etapa istorică dată.

Dintre acestea, în cele ce urmează, se va expune teoria coordinației a lui Werner, singura care a rezistat probei timpului și care a reușit să explice mulțumitor atât existența cât și unele proprietăți ale acestor combinații.

— După ce formarea combinațiilor „simple” sau de ordinul întâi a fost interpretată pe baza teoriei clasice a valenței, adică, după ce capacitatea elementelor de a se combina între ele a fost caracterizată prin valență, s-a constatat că există un număr mare de combinații — combinațiile complexe sau de ordin superior — care nu se încadrau în limitele acestei teorii.

Toate încercările făcute în sensul unei îmbunătățiri a teoriei clasice a valenței, cu scopul de a include și aceste clase de combinații, au rămas fără rezultat.

S-a ajuns astfel la concluzia că această teorie este incapabilă să explice formarea unor combinații în care raportul de combinare între elemente, depășește valorile indicate de valențele lor.

— Teoria care a reprezentat punctul de plecare în interpretarea și generalizarea bogatului material experimental pe care îl oferea chimia combinațiilor complexe a fost teoria coordinației (1893), ale cărei baze au fost puse prin lucrările de importanță covârșitoare ale lui Alfred Werner.

Renunțând la orice încercare de a include combinațiile complexe în limitele teoriei clasice a valenței, Werner a completat această teorie cu noi premise, îmbogățind însăși noțiunea de valență, prin noțiunea de valență secundară și introducând reprezentări spațiale pentru aceste combinații.

În cele ce urmează se va arăta pe scurt care erau faptele experimentale care necesitau o explicație și cum a reușit Werner să le interpreteze.

Primul fapt care trebuia interpretat din punct de vedere teoretic era însăși existența combinațiilor complexe.

În al doilea rând trebuia explicată diferența observată în reactivitatea ionilor de clor din amoniacații clorurilor metalice, ca, de exemplu, în seria: $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$, $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$.

Al treilea fenomen care necesita o explicație era izomeria observată la unele combinații complexe.

Referitor la reactivitatea ionilor de clor din amoniacații clorurii de cobalt (III), s-a observat că din soluția proaspăt preparată a hexaamoniacații acestei cloruri, azotatul de argint determină precipitarea imediată a tuturor ionilor de clor. Din soluția pentaamoniacații, azotatul de argint precipită imediat numai doi ioni de clor, în timp ce al treilea precipită încet, în timp, iar în cazul tetraamoniacații doi ioni de clor precipită mai greu.

Aceste observații au condus la ideea că în combinația $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ toți ionii de clor sînt echivalenți, în timp ce în combinațiile $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ și $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ există două tipuri diferite de ioni de clor.

Aceasta înseamnă că între compoziția unei combinații complexe și funcția radicalilor acizi trebuie să existe o anumită corelație.

S-a constatat că multe alte sisteme prezintă o comportare asemănătoare. Astfel, de exemplu, soluția apoasă a combinației $4\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2$ nu arată nici una din reacțiile caracteristice cianurilor simple.

Pe lângă aceasta, pe baza rezultatelor experimentale referitoare la reacțiile chimice ale combinațiilor complexe, Werner a ajuns la ideea existenței unor unități structurale, care se transmit nealterate de-a lungul unei serii de transformări chimice.

Astfel, de exemplu, s-a constatat că la tratarea hexaamoniacații clorurii de cobalt cu azotat de argint și apoi a soluției obținute după îndepărtarea clorurii de argint formate cu acid sulfuric, unitatea $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ se transmite nealterată, comportîndu-se ca o grupare trivalent pozitivă.

De asemenea, pe lângă combinația $4\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2$, s-a izolat un număr mare de astfel de cianuri complexe, care se caracterizează prin prezența grupării $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, cu comportare de radical acid tetravalent.

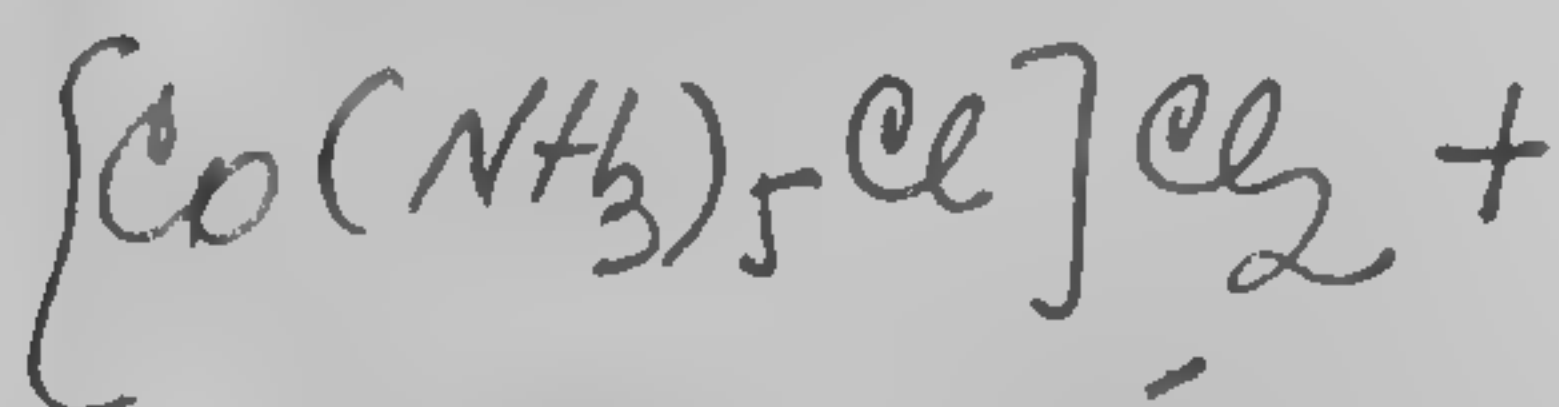
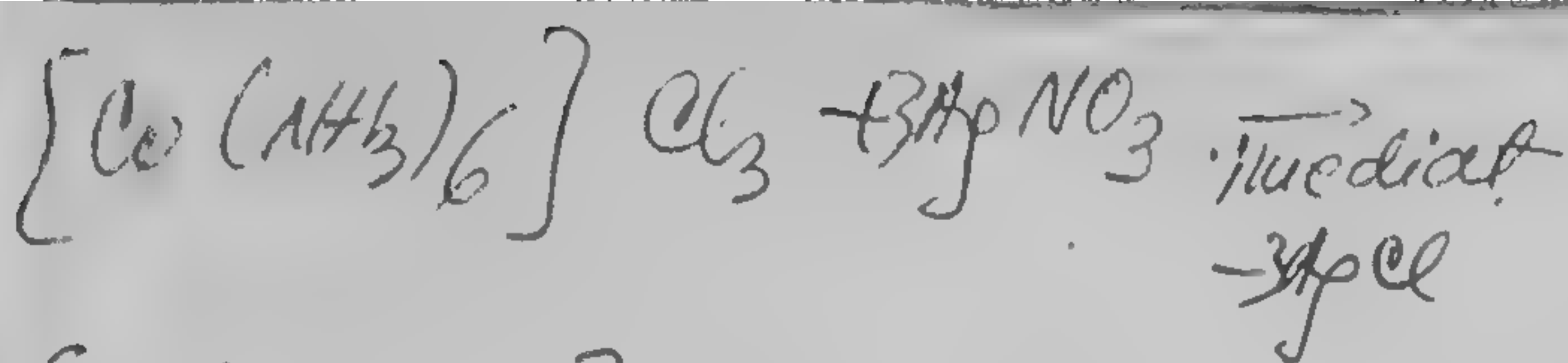
Recunoscînd existența unor astfel de unități structurale în combinațiile complexe, Werner renunță la punctul de vedere contemporan lui după care valența unui element chimic și numărul de legături pe care acesta poate să le formeze sînt unul și același lucru (de exemplu, cobaltul trivalent ar putea să formeze numai trei legături).

Pe de altă parte s-a observat că unele combinații complexe cu aceeași compoziție chimică există în două modificații diferite.

Exemple de astfel de combinații sînt formele violetă și verde ale combinației $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$, modificațiile α și β ale combinației $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ etc.

Postulatul fundamental al teoriei coordinației pe baza căruia s-a explicat însăși existența combinațiilor complexe, este acela referitor la valența principală și secundară a elementelor.

Prin forțe de valență principală se înțeleg după Werner acele manifestări ale afinității chimice care conduc la formarea combinațiilor simple (combinații de ordinul întâi), iar prin forțe de valență secundară, acelea care conduc la formarea combinațiilor de ordin superior, adică la unirea reci-



proacă a unor molecule care au o existență de sine stătătoare. Prin forțe de valență secundară se pot uni între ele molecule de amoniac cu molecule de săruri, molecule de apă cu molecule de săruri, sau molecule de diferite săruri pentru a forma amoniacați, hidrați sau săruri duble. În terminologia modernă, valența principală corespunde stării de oxidare a metalului central, iar valența secundară numărului lui de coordinație.

Un alt postulat al teoriei coordinației a lui Werner, de o importanță covârșitoare pentru stereochemia acestor combinații, este acela al legăturilor de valență dirijate. Pornind de la presupunerea că legăturile de valență secundare sînt dirijate în spațiu, Werner a introdus în chimia anorganică reprezentările spațiale, ajungînd astfel, cu mult înainte de stabilirea metodelor de analiză roentgenografică la elaborarea unor modele spațiale pentru combinațiile complexe cu număr de coordinație șase și patru.

Pe baza acestor postulate teoria coordinației a lui Werner a reușit să dea o interpretare teoretică mulțumitoare unora din problemele fundamentale ale acestor combinații.

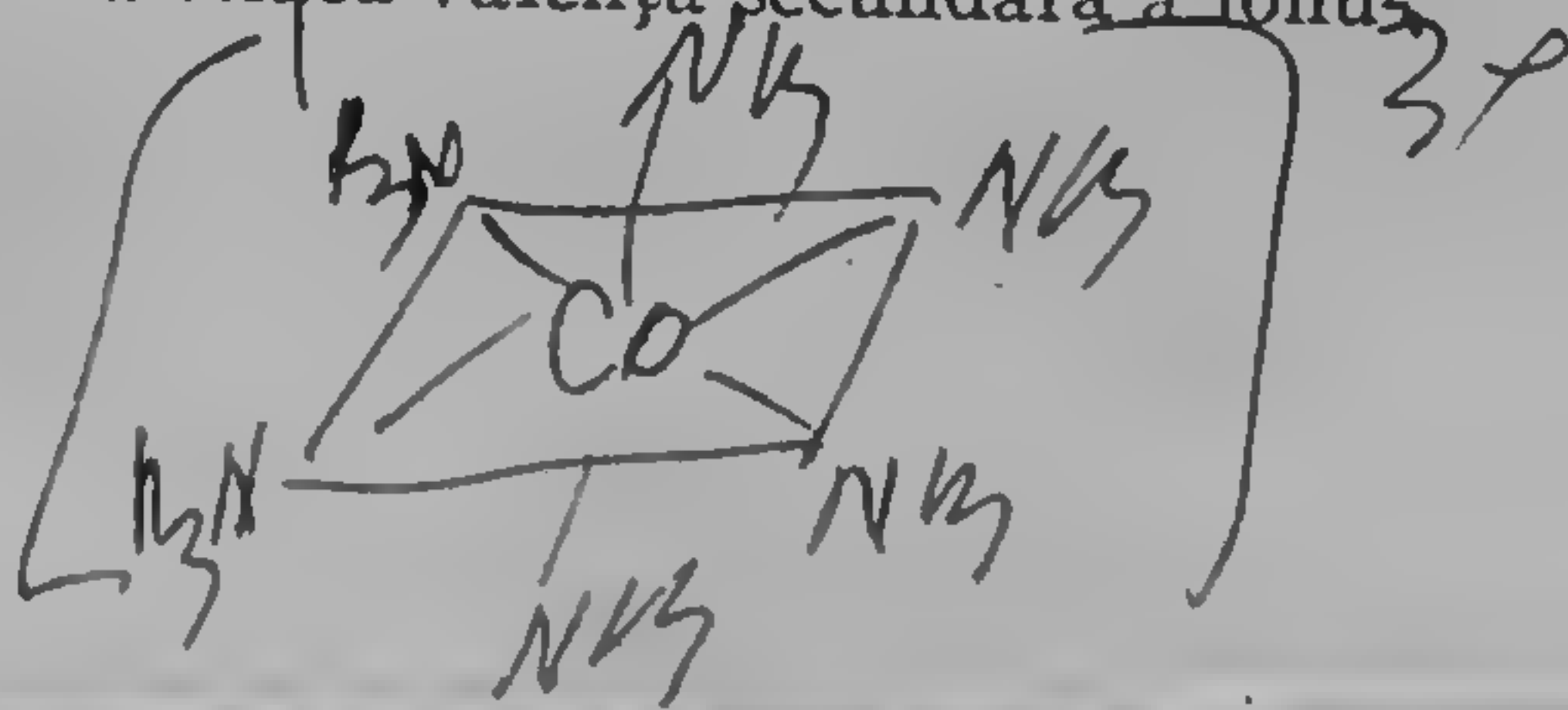
Înainte de Werner, combinațiile complexe erau formulate așa cum s-a indicat și mai sus prin simpla scriere a componentilor unul lîngă altul, de exemplu $CoCl_3 \cdot 6NH_3$, $Fe(CN)_2 \cdot 4KCN$ etc. În ceea ce privește valența elementelor se admitea că în hexaamoniacatul clorurii de cobalt, $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ de exemplu cobaltul are valența trei, azotul de asemenea. Problema care era deosebit de dificil de explicat era aceea referitoare la mecanismul prin care molecule, cum sînt $CoCl_3$ și NH_3 , ale căror elemente au valențe complet satisfăcute, se combină pentru a forma un compus așa de stabil cum este $CoCl_3 \cdot 6NH_3$.

Pe baza noțiunii de valență secundară introdusă de Werner, formarea combinației $CoCl_3 \cdot 6NH_3$, s-a explicat prin saturarea reciprocă a valențelor secundare ale cobaltului din $CoCl_3$ cu acelea ale azotului din molecula de amoniac. În felul acesta, combinația indicată mai sus trebuie formulată ca $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, formulare care, spre deosebire de simpla scriere laolaltă a componentilor, reflectă întru totul comportarea ei.

Valența principală, sau starea de oxidare a cobaltului în această combinație, este trei și este saturată de cei trei ioni de clor, iar valența secundară sau numărul lui de coordinație, adică numărul de molecule legate direct de ionul metalic central este șase.

Cu alte cuvinte, în hexaamoniacatul clorurii de cobalt, menționat mai sus, cele șase molecule de amoniac — liganzii — sînt legate de ionul metalic prin valență secundară. Deoarece numărul de coordinație caracteristic al cobaltului trivalent este șase, ionii de clor ai acestei combinații $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ nu pot funcționa ca liganzi și deaceia se găsesc mai departe de ionul metalic și sînt deci mai slab legați. Această formulare explică comportarea soluției apoase a combinației considerate atît din punct de vedere al conductibilității molare corespunzătoare existenței a patru ioni, cît și al posibilității de precipitare a tuturor ionilor de clor.

Deoarece în pentaamoniacatul clorurii de cobalt, $CoCl_3 \cdot 5NH_3$, există numai cinci molecule de amoniac, care să satisfacă valența secundară a ionu-



lui metalic central, un ion de clor trebuie să satisfacă atât o valență principală cât și una secundară a acestuia.

Pe baza comportării ei, această combinație este formulată ca $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, ionul de clor situat în sfera de coordinare, fiind astfel mai greu precipitat din soluție. În același mod, combinației $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ i se atribuie formulă $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$. În acest caz, doi ioni de clor funcționând ca liganzi satisfac atât o valență principală cât și una secundară, fiind astfel mai puternic legați de ionul metalic central.

Pe lângă rezultatele reacțiilor chimice de tipul celor menționate mai sus, Werner a folosit pentru formularea corectă a combinațiilor complexe și rezultatele unor măsurători de conductibilitate electrică.

Pe această cale s-a stabilit corelația care există între compoziția unei combinații complexe și tipul disocierii ionice a acesteia.

Datele astfel obținute, care au avut o contribuție importantă la fundamentarea teoriei coordinației, au fost reprezentate în mod foarte sugestiv în diagrame propuse de Werner și Miolati, pe ordonată fiind trecută valoarea conductibilității electrice molare, iar pe abscisă numărul de ioni în care disociază combinația respectivă. În figura de mai jos (fig. 1) este reprezentată diagrama construită pentru o serie de combinații complexe ale platinei tetravalente, obținute prin substituirea progresivă a moleculelor de amoniac în ionul $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$, cu ioni de clor.

După cum se vede din această diagramă, combinațiile complexe pentru care teoria coordinației prevede același tip de disociere ionică — deci același număr de ioni în soluție — au aproximativ aceeași valoare a conductibilității electrice molare. De asemenea, aceste valori sînt foarte apropiate de acelea ale combinațiilor simple, care în soluție pun în libertate același număr de ioni.

În general, rezultatele obținute pe această cale confirmă prevederile teoriei coordinației. Există însă și cazuri, în care numărul de ioni determinat experimental este mai mare decît cel prevăzut de teorie. Astfel, de exemplu, combinația $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_2\text{Cl}]$ care conform teoriei ar trebui să fie un

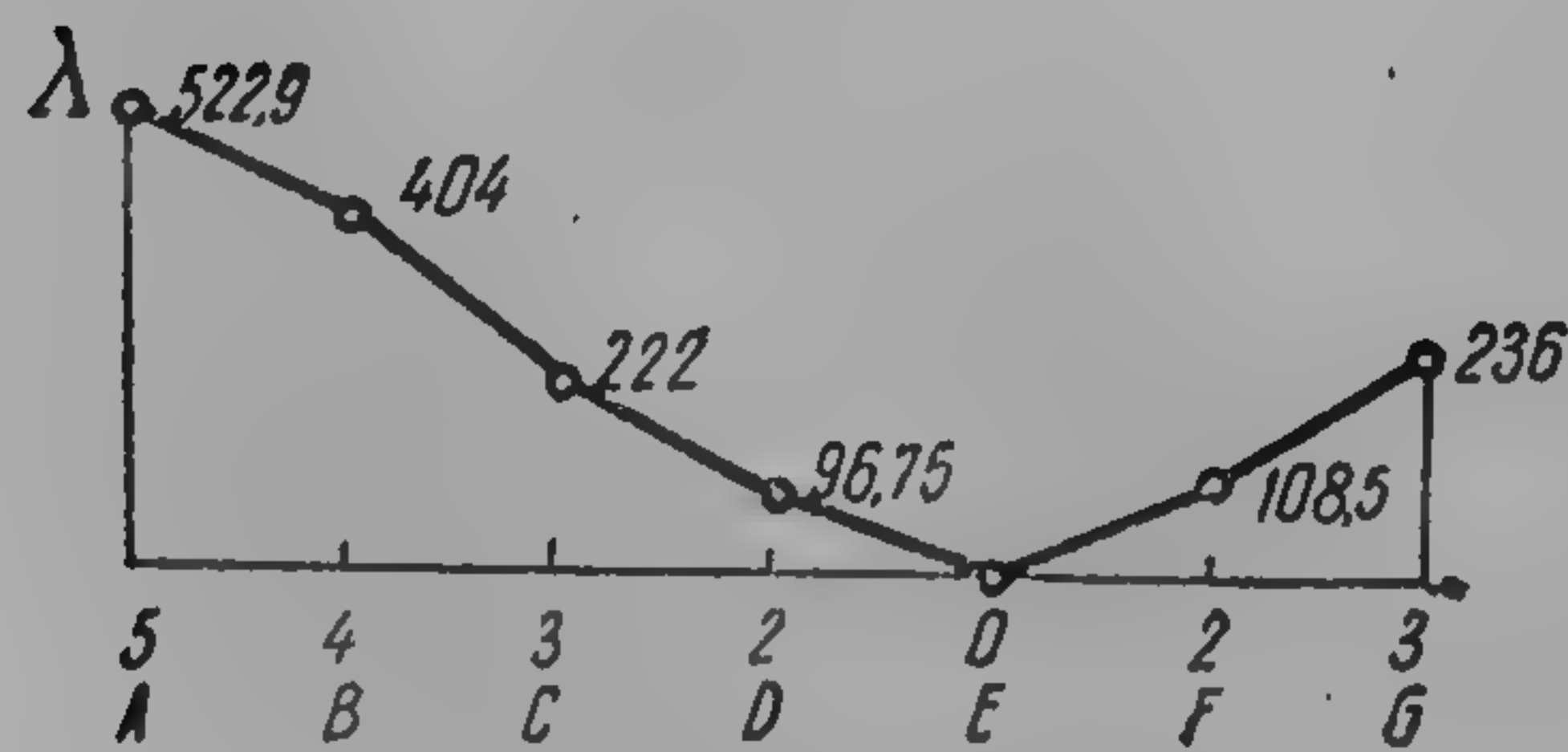


Fig. 1. Conductibilitățile molare ale unor combinații complexe de platin (IV):

- A — $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$
- B — $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$
- C — $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$
- D — $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$
- E — $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$
- F — $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$
- G — $\text{K}_3[\text{PtCl}_6]$

neelectrolit, prezintă conductibilitatea corespunzătoare unui electrolit care disociază în doi ioni monovalenți. Werner a explicat această comportare presupunând că are loc o reacție de substituție la care participă solventul:



Această interpretare este confirmată de faptul că în condițiile în care reacția de acvatizare este mult încetinită, de exemplu la 0°C, conductibilitatea este foarte scăzută.

Există și alte cazuri, în care abaterile conductibilității electrice molare de la valorile prevăzute de teorie, pot fi atribuite unor reacții secundare cu solventul, de tipul celei indicate mai sus.

Pentru combinațiile care nu conțin în sfera de coordinare liganzi ușor de înlocuit, Werner și Miolati au obținut rezultate concordante cu prevederile teoriei.

Pe baza rezultatelor obținute pe cale chimică, ca și prin măsurători de conductibilitate, Werner a stabilit formulele de coordinare ale combinațiilor complexe, indicând, prin introducerea parantezelor mari, unitatea structurală care funcționează ca un complex.

Din cele de mai sus reiese că într-o combinație complexă se distinge o sferă de coordinare, care conține ionii sau moleculele legate direct de ionul metalic central, și sfera de ionizare, care conține ionii mai slab legați. Caracteristica unei combinații complexe este faptul că ea își menține într-o măsură mai mare sau mai mică, identitatea sferei de coordinare chiar în soluție. Ionii care se găsesc în afara sferei de coordinare sînt disociați în soluție apoasă și pot fi înlocuiți, în condițiile în care sfera de coordinare rămîne neschimbată.

Cel de-al doilea postulat important al teoriei coordinației a lui Werner constituie baza stereochemiei combinațiilor complexe. Teoria coordinației a reușit să explice în mod corect multe din particularitățile structurale ale acestor combinații, cu mult înainte de descoperirea analizei prin difracția razelor X, metodă aplicată astăzi pe scară mare pentru a obține date referitoare la structura spațială a substanțelor chimice.

Procedeul întrebuintat de Werner în acest scop s-a bazat pe compararea numărului de izomeri geometrici și optici, cunoscuți pentru o combinație dată, cu numărul izomerilor prevăzuți teoretic, pe baza modelelor folosite la reprezentarea structurii spațiale a combinației respective.

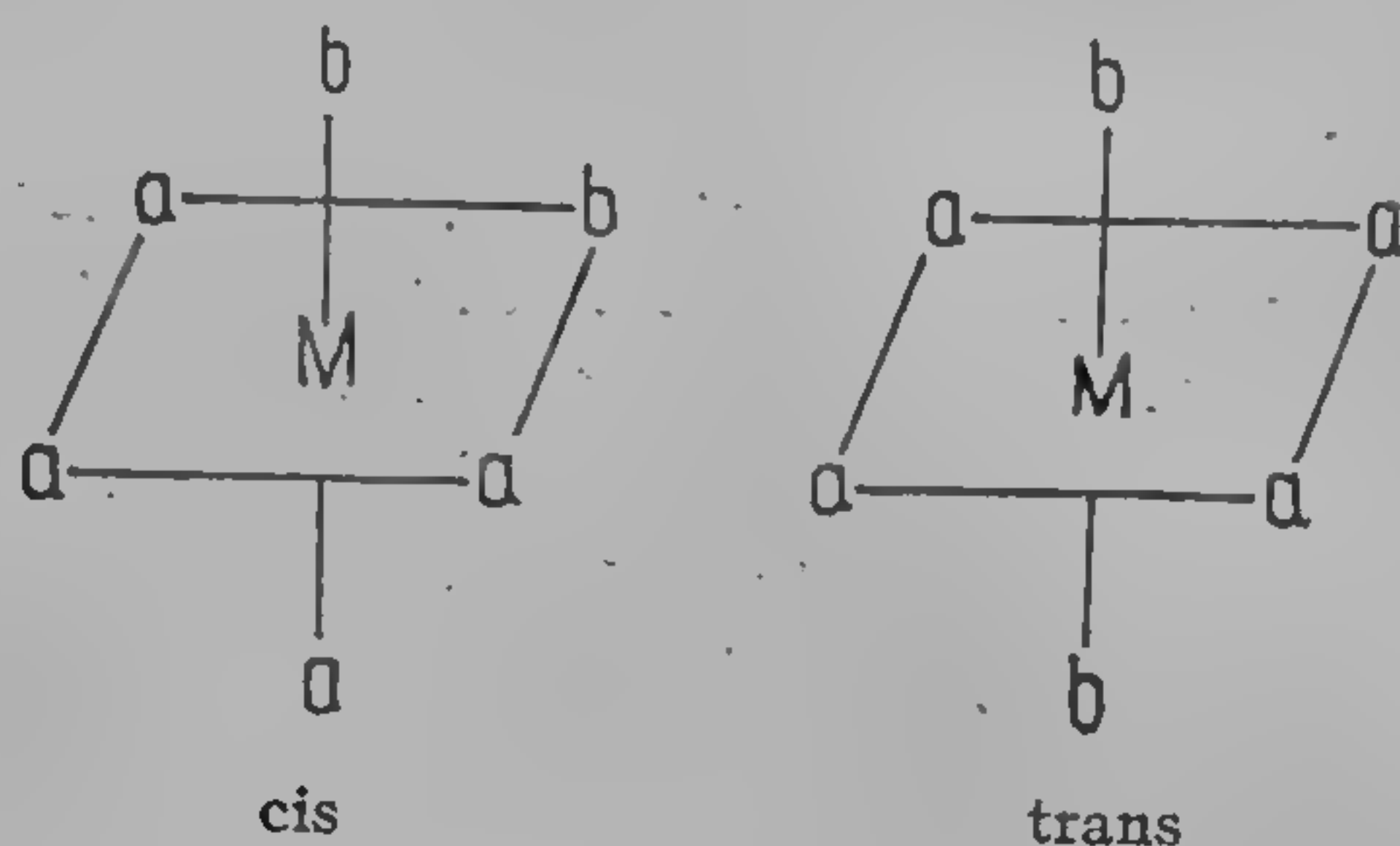
Pe această cale, Werner a demonstrat structura octaedrică a combinațiilor complexe hexacoordinate, ca și structura plan-pătrată a combinațiilor complexe tetra-coordinate ale platinei bivalente.

Pentru reprezentarea spațială a combinațiilor complexe hexacoordinate se pot folosi trei modele, și anume: octaedric, prismatic și hexagonal.

Pornind de la constatarea că pentru combinațiile complexe de forma generală $[\text{Ma}_4\text{b}_2]$ sau $[\text{Ma}_3\text{b}_3]$ nu s-au putut obține mai mult de două modificări izomere, Werner atribuie combinațiilor complexe cu număr de coordinație șase o structură octaedrică.

Într-adevăr pentru combinațiile complexe de tipul $[Ma_4b_2]$ modelele prismatic și hexagonal prevăd trei modificări — corespunzătoare izomerilor *o*-, *m*- și *p* — ai derivaților disubstituiți ai benzenului — în timp ce modelul octaedric prevede numai două modificări.

După cum rezultă din reprezentarea schematică de mai jos, aceste modificări se deosebesc prin pozițiile relative ale ligandului *b*.



Prevederile modelului octaedric au fost confirmate de datele experimentale. Primele exemple de izomerie *cis trans*, la combinațiile de formă generală $[Ma_4b_2]$, au fost descoperite independent de teoria coordinației. Astfel erau cunoscute două modificări ale combinațiilor cu compoziția $[Coen_2Cl_2]Cl$, respectiv $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$, una de culoare verde (praseo-sarea) și alta de culoare violetă (violeo-sarea), ca și două modificări ale combinației $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]X$ (croceo- și flavo-săruri).

Faptul că nu se putea obține un al treilea izomer geometric, nu garanta însă că aceste combinații complexe nu ar putea avea una din celelalte două structuri posibile — plană sau prismă trigonală. Acest izomer putea fi mult mai puțin stabil, sau mai dificil de obținut. Demonstrând proprietatea combinațiilor complexe de formă $[M(AA)_3]$ — unde *AA* reprezintă o moleculă de etilendiamină — de a fi optic active, Werner a stabilit că pentru aceste combinații structurile plană și prismă trigonală sînt excluse.

Structura octaedrică a combinațiilor complexe cu număr de coordinație șase a fost apoi confirmată printr-o serie de determinări fizice și în special prin analiza cu raze X, iar consecințele stereochemice ale acestui model, în domeniul izomeriei geometrice și optice, au fost confirmate experimental.

Raționamente analoge celor indicate mai sus sînt aplicabile și la rezolvarea structurii spațiale a combinațiilor complexe cu număr de coordinație patru.

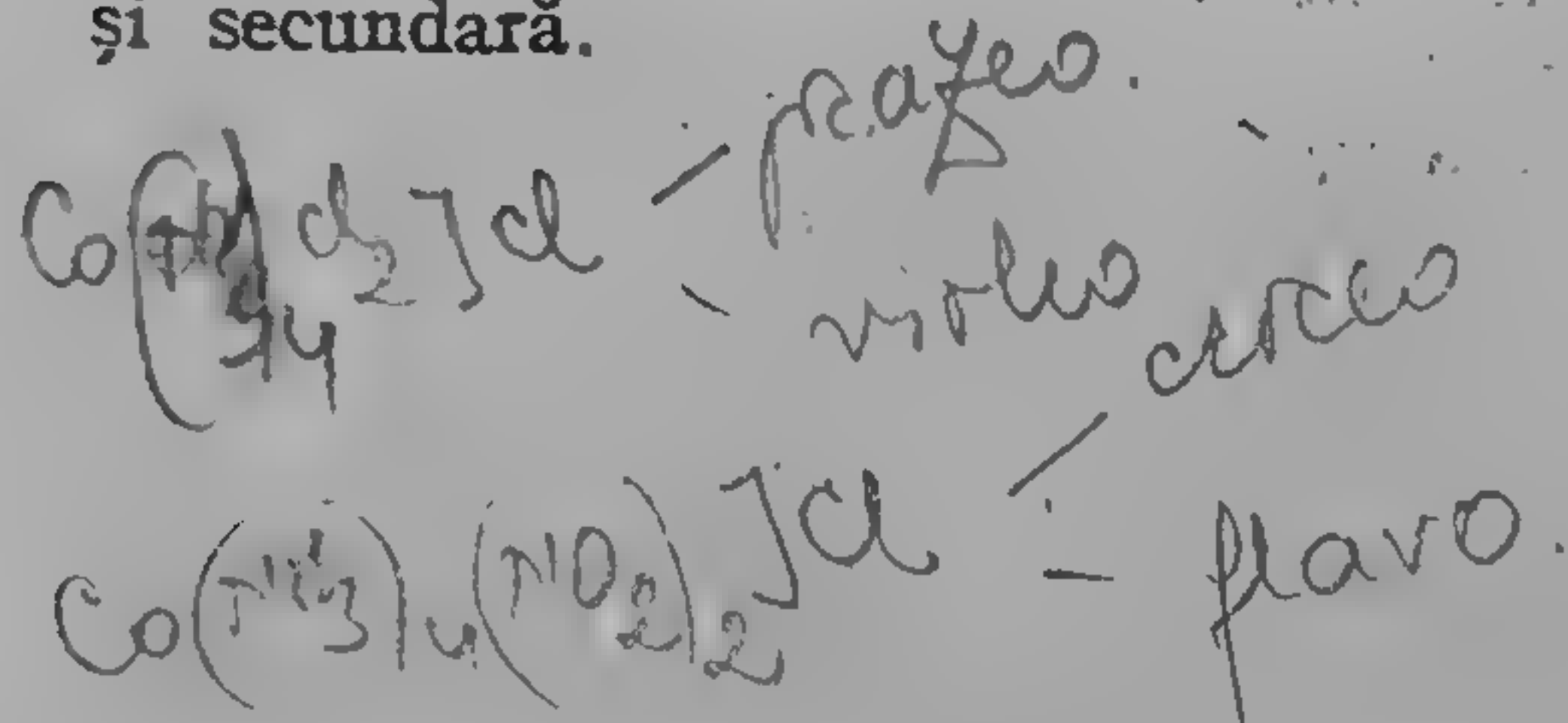
Încheind această succintă expunere a teoriei coordinației, este necesar să se sublinieze faptul că Werner a făcut o distincție formală între cele două tipuri de valență, fără să considere că între ele există o diferență principală profundă.

Datorită faptului că la apariția teoriei coordinației nu existau nici un fel de date referitoare la structura atomului și la natura afinității chimice, Werner nu a putut face o previziune mai concretă în acest sens. El nu a putut da o semnificație fizică reală noțiunii de valență secundară, de asemenea nu a putut explica multe din deosebirile existente între proprietă-

țile chimice ale izomerilor geometrici, care decurg din relații geometrice și din influența reciprocă între liganzi.

Nu numai că a făcut o distincție formală între cele două tipuri de valență, dar Werner a adus chiar o serie de dovezi în sprijinul existenței unei legături interne între valența principală și cea secundară. Astfel s-a constatat că unele elemente exercită de preferință valența lor secundară față de aceleași elemente cu care formează produși stabili și caracteristici și prin valență principală. De exemplu, metalele alcaline și alcalino-pămîntoase care formează combinații caracteristice cu oxigenul, manifestă tendința de a-și satura valența secundară, formînd combinații cu liganzi conținînd oxigen, și anume: apă, alcool, eter, etc., în timp ce elementele care formează sulfuri stabile și caracteristice, manifestă tendința de a forma produși de adiție cu molecule conținînd sulf, în special tioeteri și tioalcooli.

De asemenea, faptul că radicalii acizi, legați prin valență principală sau secundară în sfera de coordinare a unei combinații complexe, de exemplu cei șase ioni de clor din combinația $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ sînt echivalenți atît din punct de vedere al poziției lor relative față de ionul metalic central cît și din punct de vedere al energiei de legătură, este o dovadă convingătoare împotriva unei diferențe esențiale în natura forțelor de valență principală și secundară.



REPREZENTĂRI BAZATE PE TEORIA ELECTRONICĂ A VALENȚEI

1. INTRODUCERE

Dacă teoria coordinației a lui Werner, corespunzător stadiului de dezvoltare a științei la începutul acestui secol nu a putut da o semnificație fizică reală noțiunii de valență secundară introdusă de ea, teoria electronică a valenței a lămurit în mare parte natura acestor valențe secundare.

Înainte de a arăta contribuția acestei teorii la rezolvarea problemelor fundamentale ale chimiei combinațiilor complexe este indicat să se precizeze modul în care poate fi tratată legătura chimică în combinațiile complexe în limitele acestei teorii.

Interpretarea legăturii chimice în aceste combinații, pe baza teoriei electronice a valenței — adică pe baza teoriei legăturii ionice și a teoriei legăturii covalente — înseamnă folosirea reprezentărilor care reduc această legătură fie la tipul covalent, fie la interacții electrostatice și de deformare. Aceasta nu constituie decât un mod de a rezolva o problemă foarte complicată prin raportarea ei la două reprezentări relativ mai simple. Într-adevăr pentru combinațiile complexe, ca de altfel și pentru combinațiile simple, legăturile pur ionice sau pur covalente constituie numai cazuri limită. Fiecare legătură chimică reală conține de fapt atât elemente de legătură ionică cât și elemente de legătură covalentă, în unele cazuri predominând caracterul ionic, iar în altele caracterul covalent.

Dacă, așa cum se va arăta în cele ce urmează, tratarea legăturii chimice în combinațiile complexe pe baza teoriei legăturii ionice sau a teoriei legăturii covalente, nu este o problemă dificilă, determinarea contribuției fiecăruia din aceste două tipuri fundamentale de interacție, la legătura chimică într-o combinație complexă dată, este, în general, o problemă foarte complicată.

Din cele indicate mai sus, se ajunge la concluzia că tratarea relațiilor dintre structura combinațiilor complexe și proprietățile lor poate fi efectuată în

mod satisfăcător numai ținând seama de ambele tipuri fundamentale de legătură chimică.

Acest lucru este pe deplin justificat, dacă se ține seama de faptul că tratarea cuantică a legăturii chimice, a arătat necesitatea de a ține seama în permanență de coexistența celor două tipuri de legătură — covalentă și ionică — chiar și în cazul moleculelor homonucleare. În cazul combinațiilor complexe acest lucru se impune cu atât mai mult cu cât, pe lângă faptul că în aceste combinații legăturile sînt heteronucleare, ionii complecși se formează din ioni simpli sau din ioni și molecule polare, adică legătura covalent coordinativă apare în condițiile preexistenței unei interacțiuni electrostatice.

Aceasta înseamnă că tratarea legăturii chimice în combinațiile complexe în limitele teoriei legăturii covalente duce în mod necesar la considerarea caracterului ei parțial ionic.

Pe de altă parte, dacă legătura chimică în combinațiile complexe este tratată în limitele teorii legăturii ionice, nu trebuie să se negligeze faptul că ionii nu sînt sfere rigide, incompresibile, ci sînt supuși polarizării sub acțiunea cîmpului electric creat de ceilalți ioni, ceea ce are ca rezultat apariția dipolilor induși, și în consecință intensificarea atracției.

Se poate menționa faptul că, în general, rezultatele la care s-a ajuns folosind teoria legăturii covalente și luînd în considerare caracterul parțial ionic al legăturii sînt în principiu concordante celor obținute în cadrul teoriei legăturii ionice, ținînd seama de deformarea ionilor.

Se ajunge astfel la concluzia că în expresia forțelor de interacțiune a două sau mai multe particule trebuie să existe atît un termen heteropolar cît și un termen homeopolar. În cazurile apropiate de cele limită, unul dintre acești termeni poate fi neglijat, pentru cazurile intermediare însă trebuie să se țină seama de existența ambilor termeni.

Pentru a arăta în ce măsură teoria legăturii ionice și a legăturii covalente pot explica formarea combinațiilor complexe și unele din proprietățile lor, este necesar să se precizeze în primul rînd modul în care sînt interpretate noțiunile de valență principală și secundară, din punctul de vedere al acestor teorii.

Conform teoriei legăturii ionice, valența principală e determinată de numărul electronilor cedați sau primiți de un atom dat, în procesul de formare al ionilor. Datorită cîmpului electric pe care îl creează, ionii manifestă la rîndul lor afinitate chimică, astfel încît valența secundară apare ca rezultat al acțiunii acestor cîmpuri.

Conform teoriei legăturii covalente, valența principală este determinată de numărul electronilor folosiți de atomul respectiv pentru formarea perechilor de electroni de legătură. Valența secundară apare ca o consecință a completării orbitalelor libere ale ionului, generator de complex, cu perechi de electroni de la liganzi.

Din cele indicate mai sus se desprinde în mod deosebit de clar ideea, care este confirmată și de alte dovezi, că forțele de valență principală și secundară sînt de aceeași natură, independent de teoria covalentă sau ionică, în limi-

tele căreia se interpretează legătura chimică în combinațiile complexe.

Pe baza teoriei electronice a legăturii chimice s-au dezvoltat două modele pentru studiul combinațiilor complexe, și anume: „modelul electrostatic” și „modelul covalent”.

În cele ce urmează se va arăta în ce măsură aceste modele au reușit să explice fenomenul însăși de formare a combinațiilor complexe, ca și o serie de particularități ale acestor combinații ca, de exemplu, numerele de coordinație și semnificația lor spațială. De asemenea vor fi menționate insuficiențele acestor modele în explicarea proprietăților fundamentale ale combinațiilor complexe, insuficiențe, care rezultă din caracterul lor necuantic. Teoriile clasice necuantice nu puteau descrie satisfăcător fenomene, pentru care efectele cuantice sînt importante.

2. TEORIA ELECTROSTATICĂ PRECUANTICĂ

Datorită faptului că teoria legăturii ionice a căpătat chiar de la început o tratare matematică satisfăcătoare, reprezentările electrostatice au fost mult timp preferate pentru explicarea problemelor legate de formarea combinațiilor complexe.

Pornind de la ideea unei interacțiuni electrostatice între ionul metalic central și liganzi, Kossel și apoi Magnus au abordat în lucrările lor asupra legăturii ionice și problema formării combinațiilor complexe.

Din condiția minimului energiei potențiale, calculată cu ajutorul metodelor clasice, Kossel a ajuns la concluzia că prin interacțiunea ionilor cu sarcini contrare, sistemele cele mai stabile nu sînt acelea în care un ion cu n sarcini pozitive coordonează n anioni monovalenți, așa cum era de așteptat pe baza teoriei clasice a valenței. Altfel spus, nu molecula neutră pare să fie sistemul cel mai stabil, ci ionii complecși care rezultă din această moleculă.

În felul acesta, Kossel a dat fenomenului de coordinare o bază energetică.

La baza calculelor lui Kossel au stat o serie de ipoteze simplificatoare. Astfel, el consideră ionii simpli ca sfere rigide nedeformabile, între care se exercită numai interacțiuni de tip coulombian; în configurația stabilă a sistemului considerat, ionii se ating sau sînt la distanța minimă. De asemenea, Kossel consideră că raza ionilor este cea pe care aceștia o au în cristale.

Variația energiei sistemului în urma procesului de coordinare este egală și de semn contrar cu trawaliul forțelor de atracție și repulsie al ionilor, cînd aceștia se apropie de la o distanță infinită la poziția finală.

Pentru energia unui sistem format din mai mulți ioni, se ajunge în felul acesta la o expresie de forma:

$$E = \sum \frac{e^2}{d},$$

În care termenii negativi vor corespunde atracției, iar cei pozitivi respingerii. Cu alte cuvinte, pentru determinarea variației energiei sistemului, adică pentru determinarea energiei totale care se eliberează la formarea unui ion complex, trebuie să se ia în considerație pe de o parte forțele de atracție dintre ionul metalic central și fiecare ion negativ coordonat, iar pe de altă parte forțele de repulsie reciprocă dintre ionii negativi. Pentru a putea aprecia mărimea acestor forțe trebuie să se cunoască sarcina ionilor respectivi și distanțele dintre ei.

Pentru exemplificarea celor indicate mai sus se consideră un ion complex de forma generală $[MX_n]^{-(n-1)}$ în care un ion metalic monovalent coordonează n anioni, de asemenea monovalenți. Energia totală, care se eliberează la formarea unui astfel de ion, va fi o sumă, compusă din n termeni negativi, corespunzând atracției dintre ionul metalic central și fiecare din cei n ioni negativi coordinați și $\frac{n(n-1)}{1 \cdot 2}$, termeni pozitivi, corespunzând repulsiei dintre ionii negativi, luați doi câte doi.

Considerînd cazul $n=1$, care corespunde moleculei MX , și notînd cu r și r' razele celor doi ioni, care final se vor găsi la distanța $d=r+r'$, expresia energiei devine:

$$E = - \frac{e^2}{r+r'}$$

În acest caz nu există decît un termen atractiv. Pentru $n=2$, adică pentru un ion complex de forma $[MX_2]^-$, expresia energiei va conține doi termeni negativi, care rezultă din atracția între ionul metalic central și cei doi ioni negativi X^- coordinați și un termen pozitiv, care rezultă din repulsia mutuală între cei doi ioni negativi. Presupunînd că ionii negativi, care se resping reciproc, se află la distanța maximă posibilă, ionul complex va avea o configurație liniară, iar expresia energiei devine:

$$E = - \frac{2e^2}{r+r'} + \frac{e^2}{2(r+r')} = -1,5 \frac{e^2}{r+r'}$$

Pentru cazul $n=3$, adică al unui ion de tipul $[MX_3]^{2-}$ se presupune din considerente de simetrie, că cei trei ioni negativi X^- sînt situați în vîrfurile unui triunghi echilateral, iar ionul metalic în centrul acestui triunghi. Pentru calcularea energiei trebuie apreciate în primul rînd distanțele dintre ioni, ceea ce se realizează pe baza unor relații geometrice simple. Astfel, distanța de la centrul triunghiului la fiecare vîrf — adică distanța dintre ionul metalic central și fiecare ligand — este $r+r'$, înălțimea triunghiului $3/2 (r+r')$, iar latura triunghiului, adică distanța dintre centrele ionilor negativi este $\sqrt{3} (r+r')$. În acest caz, expresia energiei, care conține trei termeni negativi, corespunzători atracției și trei termeni pozitivi, corespunzători repulsiei, devine:

$$E = -3 \frac{e^2}{r+r'} + 3 \frac{e^2}{\sqrt{3}(r+r')} = -1,268 \frac{e^2}{r+r'}$$

Pentru $n=4$, adică pentru un ion complex de forma $[MX_4]^{3-}$ există două posibilități de aranjare a celor patru ioni X^- , în jurul ionului metalic central; una în care cei patru liganzi sînt situați în vîrfurile unui pătrat în al cărui centru se găsește ionul pozitiv și a doua în care ionii negativi se găsesc în vîrfurile unui tetraedru, cu ionul metalic în centru.

Considerînd primul caz, și ținînd seama de faptul că latura pătratului este $\sqrt{2}(r+r')$, iar diagonala $2(r+r')$ și că în expresia energiei intră patru termeni corespunzători atracției și șase repulsiei, se ajunge la următoarea expresie:

$$E = -4 \frac{e^2}{r+r'} + 4 \frac{e^2}{\sqrt{2}(r+r')} + 2 \frac{e^2}{2(r+r')} = -0,172 \frac{e^2}{r+r'}$$

Pe baza unor calcule analoge se determină, pentru cazul unei aranjări tetraedrice a celor patru liganzi în jurul ionului metalic central, o valoare a energiei de $-0,329 \frac{e^2}{r+r'}$.

Pentru cazurile în care un ion metalic monovalent coordonează cinci sau șase ioni negativi, energia are valori pozitive.

Comparînd valorile energiilor de formare pentru seria de ioni complecși indicată mai sus, se constată că sistemul cel mai stabil este acela în care ionul central monovalent coordonează doi anioni monovalenți după care, în ordinea probabilității urmează ionul complex cu număr de coordinație trei. Ambele sisteme $[MX_2]^-$ și $[MX_3]^{2-}$ au o energie potențială mai mică decît aceea corespunzătoare moleculei MX .

Din cele indicate mai sus se ajunge în primul rînd la concluzia că procesul de formare a ionilor complecși, prin coordinarea anionilor X^- la molecula MX , este o consecință cu totul firească a legilor energeticii. În al doilea rînd, datorită predominării forțelor de repulsie, pentru ionii centrali monovalenți, numerele de coordinație mai mari decît trei sînt puțin probabile.

Dacă totuși în unele cazuri pot fi obținute combinații complexe, în care un ion central monovalent să aibă numărul de coordinație șase, înseamnă că la formarea lor au luat parte pe lîngă forțele coulombiene și alte forțe, care n-au fost considerate în calculele de mai sus.

Pentru cazul mai general, în care un ion central de valență variabilă p coordonează un număr de asemenea variabil n de ioni negativi monovalenți, expresia energiei va conține n termeni negativi egali fiecare cu $-\frac{pe^2}{r+r'}$,

și o sumă de $\frac{n(n-1)}{1 \cdot 2}$ termeni pozitivi, care vor fi funcții de n și $(r+r')$, și anume:

$$E = -n \frac{pe^2}{r+r'} + e^2 f(n, (r+r'))$$

Dacă se notează: $f(n, (r+r')) = \frac{nS_n}{r+r'}$,

atunci $E = -\frac{ne^2}{r+r'} (p - S_n) = -\lambda \frac{e^2}{r+r'}$, unde $\lambda = n(p - S_n)$.

S_n este adesea numită „constanta de ecranare” și măsoară efectul exercitat de sarcinile negative care se resping, asupra energiei de formare a ionului complex.

Calcululele efectuate, pe baza acestor relații, au condus la concluzia că pentru o anumită sarcină — respectiv valență — a ionului central, energia de formare crește la început o dată cu creșterea numărului de coordinație, trece printr-un maxim și apoi scade din cauza predominării forțelor de repulsie. Se constată, de asemenea, că pentru un ion central cu sarcină dată există mai mulți ioni complecși a căror energie de formare depășește valoarea corespunzătoare formării moleculei respective, ceea ce concordă de altfel cu datele experimentale. Într-adevăr pentru un ion central cu sarcină dată se cunosc, în general, combinații complexe cu numere de coordinație diferite, între care există anumite diferențe în ceea ce privește stabilitatea.

Astfel, de exemplu, pentru ionii centrali monovalenți, numărul de coordinație cel mai probabil este doi, dar se cunosc și combinații cu număr de coordinație trei.

Pentru ionii centrali bivalenți, numărul de coordinație cel mai probabil din punct de vedere energetic este patru, deși datele experimentale, în deplină concordanță de altfel cu prevederile teoriei dovedesc că există și combinații cu număr de coordinație trei. Pentru ionii centrali trivalenți, numărul de coordinație poate fi patru, cinci și șase, iar în cazul ionilor tetravalenți, numărul de coordinație caracteristic este șase.

Valorile calculate pentru numerele de coordinație ale ionilor metalici centrali de sarcini diferite sînt, în general, în bună concordanță cu rezultatele experimentale.

Există însă și unele abateri de la cerințele teoriei, determinate în primul rînd de faptul că la efectuarea acestor calcule s-au făcut o serie de ipoteze simplificatoare.

Datorită acestui fapt, modelul electrostatic inițial a trebuit completat, prin considerarea, așa cum se va arăta în cele ce urmează, pe de o parte a dimensiunilor ionilor, iar pe de altă parte a interacțiunilor de polarizare între ionul metalic central și liganzi.

Pe baza unor calcule de tipul celor indicate mai sus, s-a stabilit că pentru ionii tetravalenți numărul de coordinație caracteristic este șase, ceea ce se și constată în marea majoritate a cazurilor, ca, de exemplu, în combinațiile complexe ale ionilor: Pt (IV), Pd (IV), Ir (IV), Ru (IV), Os (IV), Sn (IV) etc.

Există însă și unele excepții: astfel, de la siliciu se cunosc combinații conținînd ionul complex $[\text{SiF}_6]^{2-}$, dar nu se cunosc ionii: $[\text{SiCl}_6]^{2-}$, $[\text{SiBr}_6]^{2-}$ și $[\text{SiJ}_6]^{2-}$. O comportare asemănătoare s-a observat și la alți ioni metalici tetravalenți.

Aceste abateri de la prevederile teoriei, ar putea fi explicate în mare măsură, dacă se consideră mărimile razelor ionilor respectivi.

Condiția pentru aplicarea calcululelor electrostatice simple, indicate mai sus, este ca ionii X^- să se atingă atît între ei cît și cu ionul metalic central. Satisfacerea acestei condiții depinde, în general, de raportul valorilor razelor ionului central și a ionului coordinat.

Cu alte cuvinte, pentru a fi posibilă formarea unei combinații complexe cu un anumit număr de coordinație, este necesar ca raportul dintre mărimea razei ionului central și a ionului coordinat să aibă o anumită valoare. Dacă valoarea acestui raport este mai mare sau mai mică decât valoarea critică, configurația respectivă nu se mai poate realiza. În felul acesta apare în mod clar importanța factorului steric, în determinarea numărului de coordinație al unei combinații complexe.

Pentru combinația $[\text{SiF}_6]^{2-}$ raportul $\frac{r_{\text{Si}^{4+}}}{r_{\text{F}^{-}}} = 0,30$, adică o valoare intermediară între valoarea caracteristică unei configurații tetraedrice (0,22) și cea a unei configurații octaedrice (0,41).

Datorită acestui fapt, formarea combinației $[\text{SiF}_6]^{2-}$ este însoțită de o anumită îndepărtare a ionilor de fluor de ionul siliciu. Deplasarea fiind însă relativ mică, energia necesară poate fi compensată de energia de polarizare a ionilor de fluor în câmpul creat de ionul central.

Realizarea unei configurații octaedrice în sistemul siliciu-clor este mult mai dificilă, datorită faptului că raportul $\frac{r_{\text{Si}^{4+}}}{r_{\text{Cl}^{-}}} = 0,22$, adică tocmai valoarea caracteristică unei configurații tetraedrice. În același mod se explică faptul că siliciul nu manifestă numărul de coordinație caracteristic, șase, în combinațiile analoge cu bromul și iodul.

Calculule electrostatice analoge celor folosite pentru explicarea formării combinațiilor complexe prin interacțiuni ion-ion au fost aplicate de Magnus și la formarea combinațiilor de tipul amoniacaților și hidraților adică în cazul unei interacții de tip ion-dipol.

Pentru calcularea energiei de formare a unor asemenea combinații trebuie considerată pe de o parte interacțiunea ionului metalic central cu dipolii moleculelor coordonate, iar pe de altă parte respingerea reciprocă dintre dipoli. Ca și în cazul interacțiunii ion-ion, dipolii sînt considerați rigizi, adică nu se modifică în cursul interacțiunii cu ionul metalic central.

Calcululele astfel efectuate au arătat că teoria electrostatică dă principial posibilitatea de a aprecia stabilitatea relativă a combinațiilor complexe, care se formează prin interacțiunea ionilor metalici cu molecule polare.

Insuficiențele teoriei Kossel-Magnus. Deși teoria electrostatică dezvoltată de Kossel și Magnus prezintă o serie de insuficiențe, dintre care unele au fost deja menționate — insuficiențe care își au originea în premisele teoriei — totuși în limitele acestei teorii s-au obținut unele rezultate.

Astfel, teoria are marele merit de a fi prevăzut structura și stabilitatea ionilor complecși de diferite tipuri, reducînd această previziune la o simplă problemă de energetică clasică.

S-a stabilit că pentru combinațiile complexe cu număr de coordinație patru, configurația cea mai favorabilă este cea tetraedrică, iar pentru combinațiile complexe cu număr de coordinație șase cea octaedrică. S-au cal-

culat energiile de formare în stare gazoasă a unor ioni complecși, care s-au dovedit a fi în concordanță mulțumitoare cu datele experimentale.

Acestea sînt posibilitățile teoriei electrostatice precuantice. Pe baza acestei teorii nu s-au putut explica proprietățile fundamentale fizice și chimice ale combinațiilor complexe.

3. REPREZENTĂRI BAZATE PE TEORIA POLARIZĂRII

Dintre lipsurile serioase ale calculelor efectuate pe baza modelului electrostatic trebuie menționate în primul rînd acelea generate de faptul că ionii și moleculele polare au fost considerate rigide, interacționînd conform legii lui Coulomb. Această teorie nu a ținut seama de modificările suferite de ioni și moleculele polare, în cîmpurile electrice create de alți ioni.

Nerecunoașterea acestor fapte a dus la critica tratării electrostatice. Din această cauză, modelul ionic original a fost completat prin introducerea corecției pentru efectele de deformare, polarizarea devenind astfel un factor important în acest model.

Această înseamnă că la formarea unei combinații complexe, trebuie să se țină seama de faptul că în cîmpul electric al ionului central, liganzii — ioni sau molecule polare — suferă o polarizare, care duce la apariția unui dipol suplimentar indus.

Calculul energiei de formare a ionilor complecși cu luarea în considerare a interacțiilor reciproce de polarizare metal-ligand este foarte complicat. Astfel de calcule pot fi efectuate numai într-un număr foarte limitat de cazuri și numai dacă se introduc o serie de ipoteze simplificatoare, care micșorează mult valoarea acestora.

Cu tot caracterul lor schematic, calculele bazate pe interacțiile de polarizare au permis explicarea unor fapte observate experimental, ca și prevederea de fapte noi.

Astfel pe baza modelului electrostatic, completat cu reprezentările de polarizare, s-a putut explica din punct de vedere calitativ diferența observată în comportarea ionilor care au aceeași sarcină și aproximativ aceeași rază, dar au structuri electronice diferite. Ionii elementelor din grupele secundare ale sistemului periodic, cu învelișuri exterioare de 18 electroni sau incomplete, deci cu proprietăți de polarizare foarte pronunțate sînt generatori de complecși caracteristici. Elementele din grupele principale ai căror ioni au un înveliș exterior de opt electroni, deci au acțiune polarizantă redusă, au o tendință mult mai mică de a forma combinații complexe.

Devine de asemenea explicabilă preferința cationilor pentru anumiți liganzi.

Pentru exemplificarea celor indicate mai sus se va discuta tendința ionilor metalici cu configurații electronice diferite de a coordina liganzi ca H_2O și NH_3 , adică preferința acestora pentru formarea hidraților sau amoniacaților.

Atracția dintre un ion metalic central și o moleculă polară depinde de tăria câmpului creat de ionul respectiv și de momentul electric total al moleculei coordinate. La rândul lui, momentul total al acestei molecule este determinat de momentul ei permanent P și de momentul indus p , adică momentul total este egal cu $P+p$. Momentul indus într-o moleculă dată este determinat de tăria câmpului electrostatic E , creat de ionul central și de polarizabilitatea α a moleculei, adică momentul total $= P+p = P+\alpha E$. Dacă se compară din acest punct de vedere cele două molecule considerate, se constată că momentul electric permanent al apei (1,84 D) este mai mare decât acela al amoniacului (1,48 D), iar pe de altă parte, deformabilitatea amoniacului este mult mai mare decât aceea a apei. Acest lucru explică de ce în condiții identice, dipolul indus în molecula de amoniac este mai mare decât cel indus în molecula de apă.

Din cele indicate mai sus reiese în mod clar faptul că în cazul unui ion central cu acțiune polarizantă mică — înveliș electronic de tip gaz rar — rolul principal în interacțiunea metal-ligand revine momentului permanent al moleculei coordinate. În cazul unui cation cu acțiune polarizantă mare (care posedă un înveliș electronic diferit de cel al gazului rar), rolul principal în această interacțiune îl au dipolii induși. Datorită acestui fapt, într-un câmp puternic, momentul electric total al moleculei de amoniac ($P+\alpha E$) poate deveni mai mare decât momentul electric al moleculei de apă, în același câmp.

Pe baza unui astfel de raționament simplu se ajunge la concluzia că ionii cu înveliș electronic de tip gaz rar vor coordina de preferință apa — adică vor forma hidrați stabili — deoarece în aceste cazuri contribuția dipolului indus e mică. Ionii centrali cu înveliș electronic exterior diferit de al gazului rar, care produc câmpuri exterioare mai puternice (adică au o acțiune polarizantă mare) vor coordina de preferință amoniacul.

Aceste prevederi sînt confirmate de datele experimentale, care stabilesc că pentru ionii elementelor din grupele secundare ale sistemului periodic combinațiile caracteristice sînt amoniacații, respectiv aminele complexe, în timp ce pentru elementele din grupele principale, combinațiile stabile sînt de tipul hidraților.

Configurația electronică exterioară a ionului metalic central are o influență considerabilă nu numai asupra intensității câmpului creat de acest ion, ci și asupra deformabilității lui proprii.

La rândul ei, deformabilitatea cationului are o contribuție foarte mare la diferențierea elementelor din grupele principale și secundare ale sistemului periodic, din punct de vedere al capacității lor de a forma combinații complexe.

Ionii elementelor din grupele principale ale sistemului periodic cu opt electroni exteriori sînt greu deformabili, în timp ce ionii elementelor din grupele secundare cu înveliș exterior de 18 electroni sau incomplet sînt mult mai ușor deformabili. Cu creșterea sarcinii, deformabilitatea ionilor elementelor din grupele secundare scade. Datorită acestui fapt, cea mai mare diferență în deformabilitate se constată între ionii elementelor din grupa I

act. fluorizant
(RT) (L) fluorizor.

principală și secundară. Cu creșterea sarcinii ionilor, diferența între deformabilitatea ionilor din grupa principală și secundară a aceleiași grupe a sistemului periodic scade, ajungând să fie minimă la ionii elementelor din cele două subgrupe ale grupei a IV-a.

În același mod variază și diferența între capacitățile de a forma combinații complexe, ale elementelor din cele două subgrupe ale aceleiași grupe. Cea mai mare diferență din acest punct de vedere se constată la elementele grupei I, principală și secundară. Cu creșterea sarcinii, diferența în capacitatea elementelor, din cele două subgrupe, de a forma combinații complexe, scade ajungând să fie minimă la ionii tetravalenți ai elementelor din grupa a IV-a, principală și secundară care se aseamănă foarte mult din punct de vedere al proprietății lor de a forma combinații complexe.

4. REPREZENTĂRI BAZATE PE TEORIA LEGĂTURII COVALENTE

Alt mod de a explica mecanismul de formare al combinațiilor complexe în limitele teoriei electronice a valenței constă în folosirea reprezentărilor bazate pe teoria legăturii covalente.

Datorită faptului că la început sensul fizic al legăturii covalente a fost prea puțin înțeles, aplicarea reprezentărilor bazate pe această teorie la rezolvarea problemelor ridicate de combinațiile complexe a avut un caracter formal.

După ce s-a stabilit însă caracterul dublu al particulelor elementare — de particulă și undă — s-a constatat că este posibil să se descrie interacțiunea electronilor pe cale ondulatorie. Acest lucru a permis explicarea teoretică a legăturii covalente și înțelegerea apariției unor interacțiuni cu totul noi între particule, interacțiuni pe care fizica clasică nu le lua în considerare.

Lewis a arătat că ipoteza unei legături homeopolare, realizată prin intermediul unei perechi de electroni, poate fi folosită și la explicarea mecanismului de formare al combinațiilor complexe.

Cîțiva ani mai târziu, Sidgwick dă o interpretare electronică structurii combinațiilor complexe. Spre deosebire de schema fundamentală a formării legăturii homeopolare, în care fiecare component participă cu cîte un electron la perechea de legătură, ideea principală în această tratare este că în legătura metal-ligand, perechea de electroni este cedată numai de unul dintre participanți. Aceasta este o legătură covalent-coordinativă. Astfel, de exemplu, azotul moleculei de amoniac sau al grupei amino din molecula de etilendiamină este cel care în interacțiunea metal-ligand cedează perechea de electroni neparticipanți, funcționînd astfel ca atom donor.

Din acest punct de vedere, formarea combinațiilor complexe a fost explicată prin tendința ionului metalic central, de a realiza o configurație electronică stabilă, de tipul gazului rar.

Sidgwick postulează astfel că ionul metalic central va coordina atîția liganzi, încît să realizeze în jurul lui un număr de electroni egal cu cel al gazului rar cel mai apropiat. Acest număr reprezintă numărul atomic efectiv al ionului considerat. De exemplu, numărul atomic efectiv al cobaltului în combinația $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ se calculează în modul următor:

Co	număr atomic	27 (27 electroni)
Co(III)		$27 - 3 = 24$ electroni
$6(\text{:NH}_3)$	$2 \times 6 = 12$ electroni,	

adică numărul atomic efectiv al cobaltului este: $24 + 12 = 36$ electroni.

Pentru multe combinații complexe, numerele atomice efective determinate în acest mod sînt egale cu numerele atomice ale unor gaze rare. Există însă și o serie de excepții care au făcut ca încercarea de generalizare a acestei scheme să rămînă fără rezultat. Astfel, de exemplu, numărul atomic efectiv al cromului trivalent în combinațiile complexe hexacoordinate este 33, iar numerele atomice efective ale ionilor Ni(II), Pd(II), Pt(II) și Au(III) în combinațiile lor tetracoordinate sînt: 34, 52, 84, respectiv 84.

Din cele indicate mai sus reiese că această regulă a numărului atomic efectiv permite tratarea pur formală a unui număr de combinații complexe — în special a combinațiilor de tipul carbonililor și a derivaților lor. Ea este însă insuficientă pentru explicarea deosebirilor existente în proprietățile fizice și chimice ale acestor combinații. Din această cauză, regula amintită n-a cunoscut o răspîndire prea mare. Ea are însă meritul de a fi subliniat existența unor elemente cu caracter covalent, în legătura metal-ligand.

TEORIILE CUANTICE ALE LEGĂTURII COORDINATIVE

1. INTRODUCERE

Etapa imediat următoare în dezvoltarea teoriei legăturii chimice în general și a legăturii chimice în combinațiile complexe în special a fost aplicarea mecanicii cuantice, la rezolvarea acestei probleme. Datorită acestui fapt, teoria modernă a combinațiilor complexe este o teorie electronică cuantică. Este o teorie electronică, deoarece proprietățile fundamentale ale acestor combinații sînt determinate de structura electronică a sistemelor respective, este în același timp o teorie cuantică, datorită faptului că stările electronilor în sistemele atomice pot fi descrise corect numai cu ajutorul mecanicii cuantice.

Pentru tratarea teoretică a legăturii chimice în combinațiile complexe și pentru explicarea proprietăților lor fundamentale, au fost folosite trei metode principale, și anume:

- Metoda legăturii de valență (a lui Pauling).
- Teoria cîmpului cristalin (T.C.C.) (a lui Bethe).
- Teoria orbitalelor moleculare (T.O.M.) (a lui Mulliken).

Este important de menționat faptul că ipotezele care stau la baza acestor metode de calcul, au caracter contradictoriu, și anume în teoria cîmpului cristalin, combinația complexă este considerată ionică, în timp ce în teoria orbitalelor moleculare și a legăturii de valență, combinația complexă este considerată covalentă.

Cu toate acestea, cele trei metode care tratează aceeași problemă din puncte de vedere diferite, nu sînt complet opuse una alteia, dimpotrivă ele se completează într-o oarecare măsură una pe alta, conducînd adesea la rezultate asemănătoare, așa cum a arătat studiul comparativ al lui Van Vleck.

Această corespondență între rezultate a permis elaborarea unui model unitar pentru tratarea teoretică a legăturii chimice în combinații complexe, denumit teoria cîmpului liganzilor (T.C.L.), care reprezintă de fapt o combinație, „o hibridizare”, a ideilor lui Bethe și Van Vleck, cu acelea ale lui Mulliken. Datorită acestui fapt, T.C.L. se dovedește instrumentul cel mai indicat pentru cercetarea combinațiilor complexe.

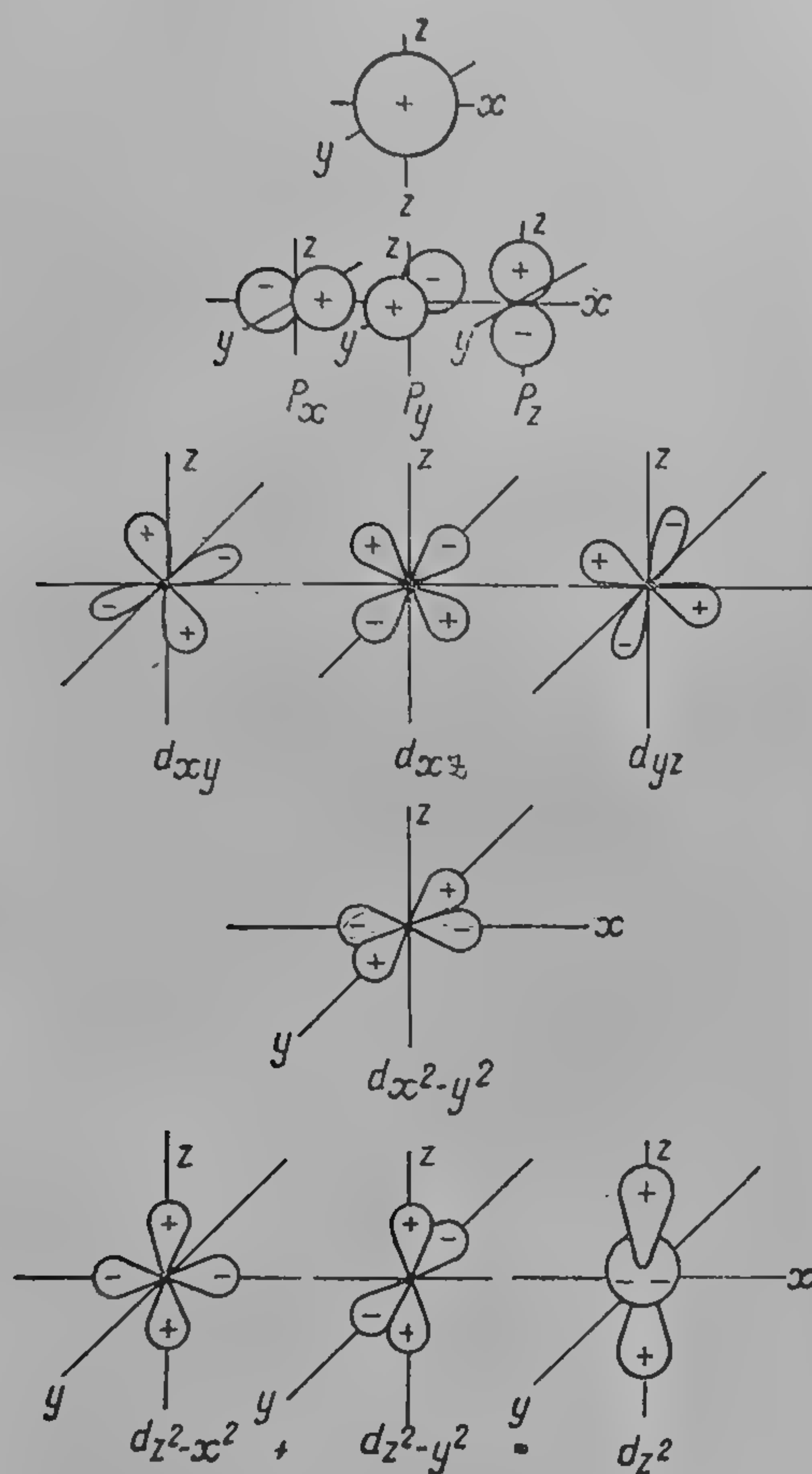


Fig. 2. Orbitalele atomice s, p, d.

Deși, cele trei teorii folosesc modele fizice diferite ca bază de calcul a interacției ionului central cu liganzii, o caracteristică comună acestora este faptul că toate folosesc proprietățile de simetrie ale sistemelor considerate.

Pentru discutarea metodelor folosite în tratarea teoretică a combinațiilor complexe este necesar să se precizeze unele particularități ale orbitalelor atomice neperturbate — așa cum acestea s-ar găsi în atomul (sau ionul) gazos liber, în absența liganzilor, — ca și unele probleme referitoare la termenii energetici care pot să rezulte dintr-o configurație dată oarecare și la proprietățile de simetrie ale acestora. Datorită acestui fapt, în cele ce urmează se vor trata în mod schematic unele din aceste probleme, după care vor fi prezentate propriu-zis metodele.

Deoarece, în fiecare din metodele teoretice de calcul folosite în chimia combinațiilor complexe, punctul de plecare îl constituie în mod necesar orbitalele atomice, neperturbate, în cele ce urmează vor fi caracterizate pe scurt aceste orbitale. În figura 2 sînt reprezentate schematic orbitalele atomice s, p și d, care participă în mod obișnuit la formarea legăturilor chimice și care vor fi, în special, folosite în discuțiile care urmează. Formele orbitalelor indică regiunea din spațiu care conține aproape toată sarcina electrică, semnele plus și minus referindu-se la semnul matematic al funcției de undă Φ , care descrie orbitala considerată.

Fiecare din aceste orbitale s, p, d — se caracterizează printr-o energie și un anumit grad de degenerare.

După cum se știe orbitalele s sînt nedegenerate, densitatea unui electron s fiind distribuită sferic în jurul nucleului. Cu alte cuvinte pentru orbitala s , variația funcției de undă cu distanța de la nucleu, este independentă de direcție. Există trei orbitale p , independente, care au aceeași energie; densitatea electronică fiind distribuită după direcțiile celor trei axe cartezienne. În cazul orbitalelor d , situația este ceva mai complicată. Se știe că orbitalele d sînt de cinci ori degenerate, ceea ce înseamnă că există cinci orbitale d diferite, toate de aceeași energie. În cazul acestor orbitale, densitatea electronică este distribuită în spațiu după cele trei axe cartezienne și după toate bisectoarele unghiurilor formate de axe.

Dificultatea în reprezentarea acestor orbitale constă în alegerea a cinci funcții care să fie independente și care să aibă aceeași formă. Trei din orbitalele d , și anume d_{xy} , d_{xz} și d_{yz} sînt situate în planurile xy , xz și yz . Cei patru lobi ai acestor orbitale, care alternează ca semn — plus și minus — sînt orientați între cele două axe, făcînd un unghi de 45° cu acestea.

Alte trei orbitale d sînt cele reprezentate ca $d_{x^2-y^2}$, $d_{x^2-z^2}$ și $d_{y^2-z^2}$, ai căror lobi sînt orientați de-a lungul axelor. Din aceste trei orbitale echivalente numai două sînt independente. Din această cauză se folosesc de obicei orbitala $d_{x^2-y^2}$ și orbitala d_{z^2} , care poate fi descrisă ca o combinație liniară a orbitalelor $d_{x^2-z^2}$ și $d_{y^2-z^2}$. Această orbitală are o formă diferită de a celorlalte orbitale d , anume lobi pozitivi mari orientați de-a lungul axei z și lobi negativi mai mici, de-a lungul axelor x și y . Aceștia din urmă formează de fapt o zonă negativă asemănătoare unui inel în jurul axei z , aproape de planul xy .

În general se poate folosi oricare din aceste perechi de orbitale, dar de obicei se iau orbitalele $d_{x^2-y^2}$ și d_{z^2} .

Din cele de mai sus reiese importanța funcțiilor de undă atomice în aprecierea distribuției densității electronice într-o orbitală dată; pătratul funcției de undă, fiind o măsură a acestei densități.

După cum se va arăta în cele ce urmează însă, factorul care determină modul în care orbitalele se pot combina între ele, este simetria funcțiilor de undă. Acesta este unul din motivele pentru care funcțiile de undă orbitale joacă un rol așa de important în chimia teoretică.

a. STRUCTURA ELECTRONICĂ A IONILOR LIBERI

Problema nivelelor de energie ale unui ion liber sau perturbat este una din problemele importante ale metodelor teoretice care urmează să fie discutate. Cunoașterea acestor nivele de energie este de asemenea necesară pentru înțelegerea și interpretarea proprietăților fundamentale ale acestor combinații.

Datorită acestui fapt în cele ce urmează se va arăta în mod calitativ calea urmată în determinarea nivelelor energetice finale. În acest scop se va considera în primul rând ionul liber, adică un ion care nu e supus nici unui câmp de perturbare.

Pentru determinarea acestor nivele de energie, trebuie luate în considerare diferitele forțe care acționează într-un ion, sau atom polielectronic, în ordinea mărimii lor, și anume:

- forțele câmpului central (electrostatice),
- forțele de repulsie interelectronică (electrostatice),
- forțele de cuplare spin-orbită (magnetice).

Forțele câmpului central, de tip coulombian, care determină atracția electronilor de către nucleul pozitiv, sînt mult mai puternice decît celelalte, ceea ce este de altfel necesar pentru a asigura stabilitatea atomului.

Nivelele energetice obținute în limitele acestei interacțiuni sînt cele care se înseamnă de obicei prin $1s, 2s, 2p, 3s, \dots, nl$, etc., în conformitate cu valoarea numărului cuantic principal n și a numărului cuantic al momentului unghiular orbital l . Electronii sînt indicați prin literele s, p, d, f , în conformitate cu valorile lui $l=0, 1, 2, 3, \dots$

Schema finală obținută prin repartizarea electronilor pe orbitalele mono-electronice — conform principiului lui Pauli și principiului de construire a configurațiilor polielectronice, în ordinea creșterii energiei nivelelor respective — este numită configurația atomului. Astfel configurația atomului de carbon în starea de energie cea mai joasă este $1s^2, 2s^2, 2p^2$.

Atomul de hidrogen și ionii asemănători hidrogenului se încadrează în cazul menționat mai sus, adică pot fi considerați ca sisteme pentru care nivelele de energie sînt determinate de forțele câmpului central. Ionii hidrogenoizi intră în aceeași categorie datorită faptului că nivelele închise sînt simetric sferice și singurul efect pe care îl au asupra celorlalți electroni este de a micșora atracția exercitată de nucleu asupra acestora.

Pentru a discuta cazul atomilor cu mai mulți electroni se vor considera în cele ce urmează, atomi sau ioni, pentru care cei mai mulți electroni se găsesc în nivele închise, iar restul, în același nivel parțial ocupat.

Într-o primă aproximație, fiecărui electron dintr-un nivel parțial ocupat i se poate atribui grupul de numere cuantice monoelectronice n, l, m și s . Cu toate acestea, între acești electroni există întotdeauna interacțiuni destul de puternice, ceea ce face puțin indicată această aproximație.

Datorită acestui fapt, pentru a obține nivelele atomice finale, ale unor astfel de sisteme, trebuie luate în considerare, pe lîngă forțele câmpului central și forțele de repulsie interelectronică ca și forțele de cuplare spin-orbită.

Astfel, de exemplu, dacă se consideră elementele din prima serie tranzițională, configurația lor electronică poate fi reprezentată prin $[A] d^n$, în care $[A]$ reprezintă configurația electronică a argonului. Dacă nu ar exista repulsia între electroni, repartiția celor n electroni în orbitalele d , pentru a obține starea cu energia cea mai joasă ar fi o problemă simplă (toate orbitalele d au apriori aceeași energie).

Din cauza acestei repulsii însă anumite aranjamente ale electronilor pot fi preferate față de altele. Considerarea repulsiei interelectronice și a cuplării spin-orbită conduce la două scheme pentru determinarea nivelelor atomice finale în astfel de sisteme.

Dacă forțele de repulsie interelectronică sînt mult mai mari decît forțele de cuplare spin-orbită, nivelele finale obținute sînt descrise ca aparținînd schemei de cuplare Russell-Saunders, sau $L-S$, iar dacă raportul acestor forțe este invers, ceea ce se întîmplă pentru atomii grei ($Z \gtrsim 30$, Z fiind numărul atomic), nivelele finale aparțin schemei $j-j$.

b. CUPLAREA RUSSELL-SAUNDERS

Între electronii care se găsesc în același nivel parțial ocupat, se exercită, după cum s-a amintit, interacțiuni destul de puternice. În general, natura acestor interacțiuni nu poate fi descrisă ușor, dar comportarea atomilor reali se apropie mult de o stare de limită, numită schema de cuplare Russell-Saunders, sau $L-S$. Această schemă se aplică foarte bine elementele mai ușoare (anume acelora cu $Z \leq 30$).

Pentru determinarea nivelelor de energie ale sistemelor polielectronice, de tipul celor indicate mai sus, se stabilește în primul rînd configurația atomului respectiv — adică schema lui monoelectronică — după care trebuie să se calculeze efectul repulsiei interelectronice. De fapt este vorba de acțiunea combinată a repulsiilor mutuale între electronii din nivelul considerat și a principiului de excluziune al lui Pauli. Datorită acestor perturbații, nivelele de energie corespunzătoare unui înveliș electronic parțial ocupat, degenerate, se scindează în grupe de nivele de energie, numite „termeni”, în general, ei înșiși degenerați.

În schema de cuplare Russell-Saunders, nivelele de energie ale atomului sînt caracterizate prin numerele cuantice L și S , care reprezintă momentul unghiular orbital total, respectiv momentul unghiular de spin total.

În ceea ce privește notația, dacă literele mici sînt folosite pentru numerele cuantice ale electronilor individuali, literele mari sînt folosite pentru a indica numerele cuantice caracteristice configurației în întregime, semnificația simbolurilor rămînînd însă exact aceeași.

Astfel, pentru un ion care are un singur electron, în nivelul parțial ocupat, L este firește egal cu l , momentul orbital al unui singur electron. Pentru un ion, care are mai mulți electroni în nivelul parțial ocupat, L este dat de $L = l_1 + l_2 + \dots + l_n$, adică $L = \sum l_i$. Același lucru este valabil și pentru S .

Degenerarea orbitală este $2L+1$, adică există $2L+1$ direcții, în care poate fi orientat L într-un cîmp magnetic, iar degenerarea sau multiplicitatea de spin este dată de $\gamma = 2S+1$.

Fiecare termen este reprezentat simbolic prin cele două numere cuantice menționate L și S , sistemul folosit fiind rL , unde r și L au semnificația indicată mai sus. Valoarea lui L se reprezintă printr-o literă mare, anume:

$L = 0$	1	2	3	4	5	6
Simbolul termenului S	P	D	F	G	H	J

Astfel, de exemplu, un termen pentru care $S=1 \cdot 1/2$ $L=3$ se reprezintă simbolic 4F . Degenerarea totală a unui termen este $(2L+1)(2S+1)$, care reprezintă produsul degenerărilor momentului unghiular orbital și de spin.

Pentru a arăta modul în care cuplarea după o schemă Russell-Saunders conduce la scindarea unei configurații d^n date în termeni, se consideră în cele ce urmează cazul configurației d^2 , adică al unui atom sau ion, care în afara nivelelor complet ocupate, are doi electroni. Pentru fiecare electron $l=2$ și $s=1/2$. Dacă l_1 se referă la un electron și l_2 la celălalt, posibilitățile de combinare ale acestor vectori pentru a da sume întregi sînt indicate în figura de mai jos (fig. 3). Din această schemă rezultă că pentru L sînt posibile valorile 0, 1, 2, 3, 4 și prin urmare termenii care rezultă din configurația d^2 considerată pot fi reprezentați ca S, P, D, F și G . Combinarea, în același mod, a vectorilor s conduce pentru S la valorile 1 și 0. Dacă nu ar exista restricțiile impuse de principiul lui Pauli, orice valoare a lui L ar putea fi combinată cu orice valoare a lui S , ceea ce ar conduce la 10 termeni, și anume:

$$\begin{array}{c} ({}^1S) ({}^1P) ({}^1D) ({}^1F) ({}^1G) \\ {}^3S ({}^3P) {}^3D ({}^3F) {}^3G \end{array}$$

Din cauza restricțiilor impuse de acest principiu însă într-un sistem polielectronic nu sînt posibile toate combinațiile lui L și S . Luarea în considerare a principiului lui Pauli limitează numărul acestor termeni la:

$${}^1S \quad {}^3P \quad {}^1D \quad {}^3F \quad {}^1G$$

În tabela de mai jos sînt indicați termenii care rezultă din diferite configurații d^n , în schema de cuplare Russell-Saunders.

Tabela 1

Termenii care rezultă din configurațiile d^n

Configurație	Termeni
d^1	${}^2(D)$
d^2	${}^1(S, D, G) \quad {}^3(P, F)$
d^3	${}^2(D) \quad {}^2(P, D, F, G, H) \quad {}^4(P, F)$
d^4	${}^1(S, D, G) \quad {}^3(P, F) \quad {}^1(S, D, F, G, I) \quad {}^3(P, D, F, G, H) \quad {}^5(D)$
d^5	${}^2(D) \quad {}^2(P, D, F, G, H) \quad {}^4(P, F) \quad {}^3(S, D, F, G, I) \quad {}^4(D, G) \quad {}^6(S)$
d^6	acceași ca d^4
d^7	acceași ca d^3
d^8	acceași ca d^2
d^9	acceași ca d^1
d^{10}	${}^1(S)$

Schema de cuplare Russell-Saunders se aplică destul de bine la ionii elementelor din prima și a doua serie tranzițională. Pentru elementele celei de-a treia serii tranziționale însă această schemă nu mai este o aproximație foarte bună, deși poate servi ca punct de plecare în diverse calcule.

Regula lui Hund. Pentru aplicații cantitative este necesar să se cunoască nu numai natura termenilor care rezultă dintr-o configurație dată, ci și energiile lor relative. Pentru un număr mare de ioni, aceste energii sînt cunoscute din determinări experimentale. Termenul fundamental, adică termenul cel mai jos din punct de vedere energetic, al unui ion dat poate fi stabilit relativ ușor, pe baza regulilor lui Hund, care pot fi formulate în modul următor:

1. Termenul fundamental corespunde celui mai mare număr de electroni impari, adică celei mai mari multiplicități de spin $(2S+1)$.

2. Dintre termenii cu cea mai mare multiplicitate de spin, cel mai jos este acela care are cea mai mare valoare a lui L .

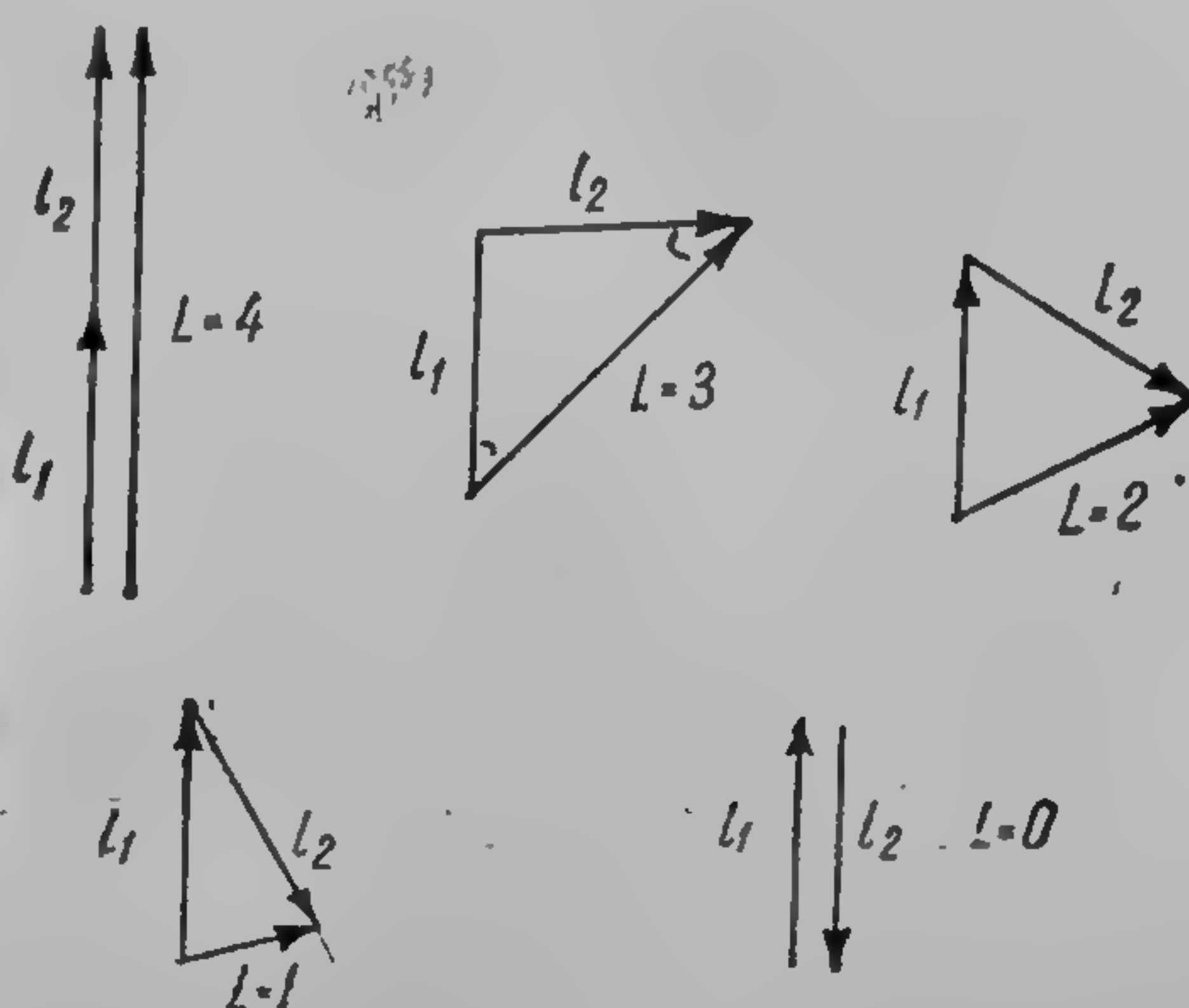
Pe baza acestor reguli se poate ușor stabili termenul fundamental pentru diferite configurații. În tabela de mai jos sînt indicați termenii fundamentali pentru configurațiile d^n . După cum se poate prevedea, pentru un nivel complet ocupat $M_L=L=0$, iar $M_S=S=0$, astfel încît termenul fundamental al unei astfel de configurații este un termen nedegenerat 1S .

Tabela 2

Termenii fundamentali pentru configurațiile d^n

Nr. de electroni d	Termen fundamental	M_L	M_S
1	$^2D_{1/2}$	2	1/2
2	3F_2	3	1
3	$^4F_{1/2}$	3	1 1/2
4	5D_0	2	2
5	$^6S_{2/2}$	0	2 1/2
6	5D_4	2	2
7	$^4F_{4/2}$	3	1 1/2
8	3F_4	3	1
9	$^2D_{2/2}$	2	1/2

Regula lui Hund este o consecință a principiului lui Pauli și a interacțiunilor electrostatice între electroni. Deoarece orice ocupare dublă a unei

Fig. 3. Combinarea vectorilor l_1 și l_2 .

orbitale conduce la repulsii electrostatice electron-electron mari, energia stării polielectronice poate fi micșorată dacă astfel de ocupări duble ale orbitalelor sînt reduse la minimum.

c. CUPLAREA SPIN-ORBITĂ

În considerațiile de pînă acum a fost neglijată interacțiunea între dipolii magnetici asociați cu spinul electronilor și dipolii magnetici determinați de mișcarea electronilor în orbitalele lor.

Aceasta înseamnă că în cazurile în care momentul unghiular de spin S și cel orbital L nu sînt zero — trebuie să se țină seama de interacțiunea între dipolii magnetici determinați de aceștia, deoarece orientările relative ale celor două momente conduc la energii diferite pentru sistemul considerat.

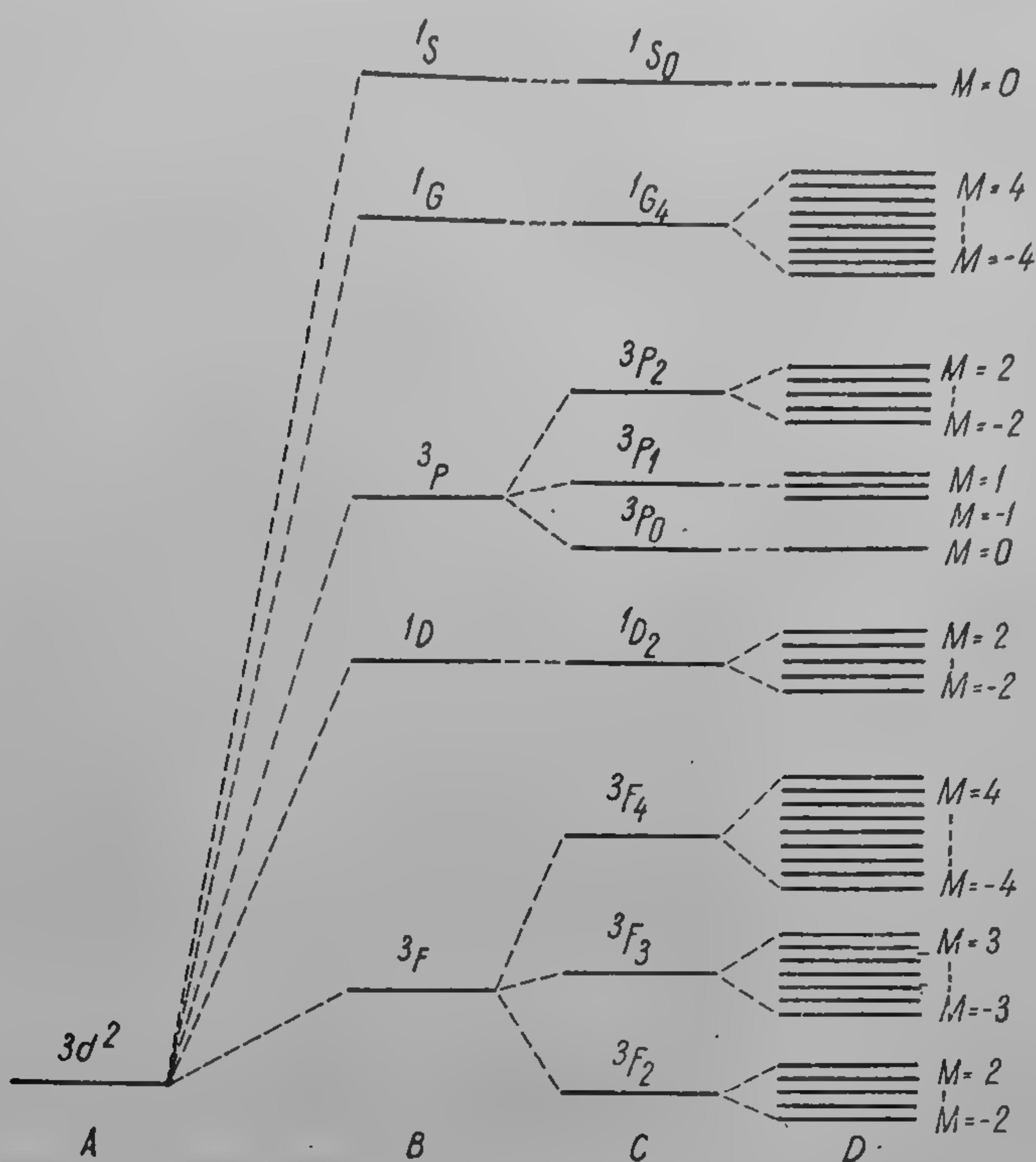
Datorită acestui fapt, după considerarea repulsiilor interelectronice și a principiului de excluziune în modul indicat mai sus, perturbarea care trebuie să fie considerată este interacțiunea celor doi dipoli magnetici. Aceasta reprezintă de altfel etapa următoare în calcularea nivelelor energetice ale atomului.

Interacțiunea care urmează să fie considerată, numită în mod obișnuit cuplarea spin-orbită are ca efect ridicarea degenerării termenilor. Această cuplare determină scindarea termenilor în stări, fiecare stare fiind caracterizată prin numărul cuantic intern J , care este o măsură a momentului unghiular total (spin+orbită).

În cazul unui singur electron, momentul unghiular total j este vectorul sumă a lui l și s . În acest caz există numai două posibilități, și anume $j=l+s=l+1/2$ și $j=l-s=l-1/2$. În cazul mult mai general al unei configurații polielectronice, momentul unghiular total, J , poate lua toate valorile $L+S, L+S-1, L+S-2 \dots L-S$, adică în total $2S+1$ valori diferite. Deoarece pentru fiecare valoare dată a lui J există $(2J+1)$ valori ale lui M_J fiecare stare este de $(2J+1)$ ori degenerată. Pentru cazurile în care nivelul parțial ocupat conține mai puțin de jumătate din numărul total de electroni, adică pentru configurațiile de la d^1 la d^5 , starea cea mai joasă este caracterizată prin $J_{min}=L-S$. În cazurile în care, nivelul conține mai mult de jumătate din numărul total de electroni, starea cea mai joasă este caracterizată prin $J_{max}=L+S$.

Totalitatea stărilor care rezultă din același termen, adică a stărilor care au același L și S , dar diferă prin valoarea lui J , constituie un multiplet, și fiecare valoare a lui J , asociată cu o valoare L dată, constituie o componentă a multipletului. Stările cu aceeași valoare a lui L și S , dar cu valori J diferite au, în general, energii puțin diferite între ele. Dacă aceste diferențe sînt importante, la simbolul termenului se adaugă, sub formă de indice, valoarea lui J , adică termenul se reprezintă ca $^{2S+1}L_J$. De exemplu, termenii 3P și 4F devin:

$$\begin{array}{l} ^3P \quad J=2, 1, 0 \quad ^3P_2 \quad ^3P_1 \quad ^3P_0 \\ ^4F \quad J=4^{1/2}, 3^{1/2}, 2^{1/2}, 1^{1/2} \quad ^4F_{9/2}, ^4F_{7/2}, ^4F_{5/2}, ^4F_{3/2} \end{array}$$

Fig. 4. Diagrama nivelelor de energie pentru configurația $(3d)^2$

A		B		C		D
Termenii ionului liber	+	Efectul repulsiei interelectronice	+	Efectul interacției spin-orbită	+	Efectul cîmpului magnetic

Iar termenii care rezultă din configurația d^2 pot fi acum scriși după cum urmează:

$$1S_0, 3P_{0,1,2}, 1D_2, 3F_{2,3,4}, 1G_4$$

Energiile prin care sînt ridicate degenerările termenilor sînt proporționale cu produsul scalar al vectorilor momentului unghiular de spin și orbital, coeficientul de proporționalitate fiind o constantă λ . Datorită faptului că interacțiunile spin-orbită sînt relativ slabe, ele sînt descrise de teorie ca termeni de perturbație, prin adăugarea potențialului de perturbare λLS la hamiltonianul sistemului respectiv.

Aceasta înseamnă că diferențele de energie între nivelele multiplu, adică scindările datorită cuplării spin-orbită sînt mici în comparație cu acelea între nivelele care au valori L și S diferite.

La aplicarea unui câmp magnetic, un nivel cu un anumit număr cuantic J dat este scindat în $2J+1$ subnivele, cu alte cuvinte în aceste condiții este îndepărtată complet și ultima degenerare $2J+1$.

Intervalul între aceste subnivele este constant și egal cu $g\mu_B H$. Cel mai jos pare să fie subnivelul pentru care $M = -J$.

Figura 4 ilustrează în mod schematic diversele grade de aproximație folosite în calcularea nivelelor energetice finale, pentru cazul configurației d^2 .

d. CUPLAREA $j-j$

După cum s-a menționat mai sus pentru elementele cu număr atomic mai mare, schema de cuplare $L-S$ nu mai reprezintă o aproximație foarte bună. Pentru aceste elemente, nivelele energetice finale sînt considerate ca aparținînd schemei de cuplare $j-j$.

În paragrafele anterioare s-a presupus că cele mai importante scheme de cuplare între momentele unghiulare ale electronilor — cuplarea fiind exprimată ca produsul scalar între vectorii momentelor unghiulare — sînt de tipurile $l_i \cdot l_j$ și $s_i \cdot s_j$ (unde prin i și j sînt indicați electronii).

Cu toate acestea pentru elementele din a doua serie tranzițională și în special pentru cele din a treia și pentru actinide poate deveni importantă o a treia schemă de cuplare între momentele unghiulare ale electronilor, anume cuplarea spin-orbită de tipul:

$$l_i \cdot s_i,$$

în care momentul unghiular orbital al unui electron este cuplat cu spinul aceluiasi electron.

Cînd ultima schemă de cuplare este caracteristica dominantă a unui sistem, se spune că acesta aparține schemei de cuplare $j-j$. Spre deosebire de aceasta, schema Russell-Saunders presupune o cuplare $l_i \cdot l_j$ și $s_i \cdot s_j$ mai puternică decît cuplarea $l_i \cdot s_i$. De fapt o cuplare $j-j$ pură este un caz foarte rar; la elementele mai grele se pot întîlni însă scheme de cuplare intermediare între Russell-Saunders și $j-j$.

e. SCINDAREA TERMENILOR ÎNTR-O ÎNCONJURARE CHIMICĂ

După ce s-a arătat care sînt aproximațiile folosite în determinarea nivelelor atomice finale, într-un atom sau ion, etapa următoare, deosebit de importantă pentru studiul combinațiilor complexe, este aprecierea efectului vecinătății chimice, în cazul unei combinații complexe a liganzilor, asupra termenilor energetici ai ionului metalic.

Deși această problemă va fi discutată în mod sistematic în capitolul „Teoria câmpului cristalin”, în cele ce urmează se vor face numai cîteva considerații cu totul generale referitoare la scindarea termenilor într-o înconjurare chimică dată. Acest lucru permite introducerea unor noțiuni funda-

mentale, folosite în mod curent atât în teoria câmpului cristalin cât și în teoria mult mai generală a câmpului liganzilor.

Pe baza teoriei grupurilor se poate arăta că un singur electron, în învelișul incomplet al unui ion metalic situat la centrul unui octaedru de liganzi, se poate găsi în două stări. În una din acestea, electronul poate avea una din funcțiile de undă: $d_{x^2-y^2}$ și d_{z^2} , sau o funcție de undă care este o combinație liniară a acestora; acesta este un electron e_g . În cea de-a doua stare, electronul poate avea una din funcțiile de undă d_{xy} , d_{yz} și d_{xz} , sau o anumită combinație liniară a lor; acesta este un electron t_{2g} . Teoria grupurilor arată că cele două orbitale e_g au aceeași energie, de asemenea orbitalele t_{2g} .

În ionii perturbați cubic, cele două nivele energetice t_{2g} și e_g au același rol, pe care orbitalele simple s , p , d , ... îl au în atomii izolați și de aceea pot fi considerate ca orbitale atomice distorsionate.

[Literale mici sînt folosite pentru a reprezenta stările unui singur electron în câmpuri de diferite simetrii (ceea ce corespunde cu reprezentarea stărilor lui în atomul liber, prin literale mici s , p , d , f) iar literale mari sînt folosite pentru a reprezenta stările sistemului în totalitate].

Repulsiile interelectronice, care determină scindarea diverselor configurații d^n ale ionului liber, în termeni, operează în același mod și în configurațiile distorsionate cubic (configurații de câmp puternic). În fiecare grupă de orbitale octaedrice t_{2g} și e_g se poate aplica o schemă de cuplare Russell-Saunders. Nomenclatura termenilor astfel rezultați, care se face pe baza proprietăților de simetrie, este diferită de cea folosită pentru indicarea termenilor ionului liber. Termenii care rezultă dintr-o configurație cubică (octaedrică, tetraedrică) aparțin tipurilor A , E și T . Aceste simboluri indică următoarele degenerări orbitale: A -simplă, E -dublă și T -triplă.

În tabela de mai jos sînt indicați termenii care pot rezulta, într-un câmp de simetrie octaedrică, din cele mai simple configurații $t_{2g}^x e_g^y$:

Tabela 3

Termenii care rezultă din unele configurații $t_{2g}^x e_g^y$ într-un câmp octaedric		
Configurația ionului liber	Configurația în câmp octaedric puternic	Termenii
d^1, d^9	e_g^1	2E_g
	t_{2g}^1	${}^2T_{2g}$
d^2, d^8	e_g^2	${}^3A_{2g} + {}^1A_{1g} + {}^1E_g$
	$t_{2g}^1 e_g^1$	${}^3T_{1g} + {}^3T_{2g} + {}^1T_{1g} + {}^1T_{2g}$
	t_{2g}^2	${}^3T_{1g} + {}^1A_{1g} + {}^1E_g + {}^1T_{2g}$

Din tabela 3 se vede că termenii care rezultă din configurațiile considerate sînt caracterizați prin indicele g . Pe lângă aceștia, într-un câmp de simetrie octaedrică pot să apară și termeni caracterizați prin indicele u .

Folosirea acestor indici este justificată de următoarele considerente. În cazurile în care câmpul care produce scindarea termenilor nu are centru de

simetrie, indicii g și u nu au nici o semnificație și deci nu se folosesc. Aceasta este situația pentru termenii, care rezultă dintr-o configurație oarecare, într-un câmp de simetrie tetraedrică. În cazurile în care câmpul are un centru de simetrie, folosirea indicilor g sau u la simbolul termenilor este determinată de natura funcțiilor de undă monoelectronice, din care au rezultat aceștia. Astfel, toate orbitalele atomice pentru care numărul cuantic l este par (s, d, g, \dots), fiind centrosimetrice față de inversiune, au caracter g , în timp ce orbitalele atomice pentru care l este impar (p, f, h, \dots), fiind antisimetrice față de inversiuni, au caracter u .

Pe de altă parte, datorită faptului că vecinătatea chimică a unui ion nu interacționează direct cu spinul electronilor, toate stările care rezultă prin scindarea unui termen dat, păstrează aceeași multiplicitate de spin, ca și termenul inițial.

Natura termenului fundamental, pentru diferite configurații în câmp octaedric puternic, poate fi determinată în mod simplu, în felul următor.

Pentru configurația $t_{2g}^1 (d^1)$ — neglijând spinul — sînt posibile trei moduri diferite de aranjare a electronului, în grupul celor trei orbitale t_{2g} . Datorită acestui fapt, pentru o astfel de configurație, termenul fundamental are degenerarea orbitală trei și trebuie să fie deci de tipul T (de fapt acest termen este ${}^2T_{2g}$).

Pentru cei doi electroni ai configurației $t_{2g}^2 (d^2)$ există de asemenea trei posibilități de aranjare în acest grup de orbitale, datorită faptului că acest caz este comparabil cu acela al unui „gol” în configurația t_{2g}^3 . Aceasta înseamnă că și în acest caz termenul fundamental va fi un termen T (în realitate ${}^3T_{1g}$). Menținînd multiplicitatea de spin maximă în configurația $t_{2g}^3 (d^3)$, există numai o posibilitate de aranjare a celor trei electroni în orbitalele t_{2g} , astfel încît termenul fundamental trebuie să fie un termen A — în realitate acesta este un termen ${}^4A_{2g}$. Considerînd configurația $t_{2g}^6 e_g (d^7)$ și neglijînd spinul, se constată că există două posibilități de aranjare a electronului e_g . Deoarece, pe de altă parte, există numai o posibilitate de aranjare pentru cei șase electroni t_{2g} , termenul fundamental pentru această configurație va fi de tipul E (în realitate 2E_g).

Pentru a ușura înțelegerea scindării termenilor ionului central, în câmpuri de diferite simetrii, este indicat să se menționeze că rezultatele, obținute pentru electronii individuali din diferite orbitale, se aplică și termenilor care rezultă din diferite configurații.

Acest lucru trebuie înțeles în sensul că scindarea termenilor urmează în mod calitativ același model ca și orbitalele monoelectronice caracterizate prin același simbol, anume $s-S$, $p-P$, $d-D$, $f-F$ etc. Astfel o orbitală s nu poate fi scindată, datorită faptului că este nedegenerată. Într-un câmp de simetrie octaedrică aceasta devine a_{1g} , iar într-un câmp tetraedric a_1 .

Grupa de orbitale p , echivalente din punct de vedere al orientării către cei șase liganzi ai unei combinații complexe octaedrice, de asemenea nu este scindată, devenind în simetria octaedrică t_{1u} , iar în cea tetraedrică t_2 . Aceeași comportare este valabilă și pentru termenii S și P . Toate orbitalele

cu valori mai mari ale numărului cuantic l (anume $l > 1$) sînt scindate în două sau mai multe componente. În același mod în care într-un ion liber, funcția de undă a unui electron d aparține la un grup de cinci ori degenerat, o stare D , care rezultă din orice configurație, este de cinci ori degenerată. Pe lîngă aceasta, scindarea unui termen D va fi aceeași ca și scindarea grupului de orbitale d monoelectronice.

Față de pozițiile octaedrice, nivelele monoelectronice f sînt orientate în trei moduri diferite, ceea ce conduce la trei grupe de orbitale, și anume: o grupă conținînd o singură orbitală, iar celelalte două, cîte trei orbitale fiecare.

Datorită acestui fapt în cîmpul de simetrie octaedrică, grupul de nivele monoelectronice f se scindează în a_{2u} , t_{1u} și t_{2u} , iar un termen F al unui ion liber în aceleași condiții se scindează în termeni A_{2u} , T_{1u} și T_{2u} . Cu alte cuvinte, schemele de scindare ale diferitelor grupe de orbitale monoelectronice — indicate în tabela de mai jos — se aplică și la scindarea termenilor Russell-Saunders analogi.

Tabela 4

Scindarea nivelelor monoelectronice în cîmpuri cu simetrie octaedrică și tetraedrică

Nivelul	O_h	T_d
s	a_{1g}	a_1
p	t_{1u}	t_2
d	$e_g + t_{2g}$	$e + t_2$
f	$a_{2u} + t_{1u} + t_{2u}$	$a_2 + t_1 + t_2$
g	$a_{1g} + e_g + t_{1g} + t_{2g}$	$a_1 + e + t_1 + t_2$

Scindarea termenilor, care rezultă dintr-o configurație d^n într-un cîmp de simetrie octaedrică și tetraedrică, este ilustrată în tabela 5 prin configurația d^2 , discutată și anterior.

Tabela 5

Scindarea termenilor care rezultă din configurația d^2 într-un cîmp de simetrie octaedrică și tetraedrică

Termenii ionului liber	O_h	T_d
1S	$^1A_{1g}$	1A_1
1G	$^1A_{1g}$ $^1T_{2g}$	1A_1 1T_2
	1E_g	1E
	$^1T_{1g}$	1T_1
3P	$^3T_{1g}$	3T_1
1D	1E_g	1E
	$^1T_{2g}$	1T_2
3F	$^3A_{2g}$	3A_2
	$^3T_{1g}$	3T_1
	$^3T_{2g}$	3T_2

2. METODA LEGĂTURII DE VALENȚĂ

Metoda legăturii de valență reprezintă prima metodă mecanic-cuantică, folosită în studiul combinațiilor complexe.

Dezvoltată de Pauling, metoda legăturii de valență a exercitat o influență considerabilă asupra chimiei structurale. Cu toate că în ultima vreme alte metode noi, mai perfecționate pentru studiul teoretic al combinațiilor complexe, — ca teoria câmpului cristalin și a orbitalelor moleculare — au luat locul metodei legăturii de valență, aceasta din urmă se dovedește o introducere foarte indicată pentru tratarea legăturii metal-ligand. Pe de altă parte, așa cum se va arăta, unele din concluziile acestei metode de cercetare se regăsesc și în celelalte teorii.

În cele ce urmează se vor prezenta pe scurt premisele fundamentale ale metodei legăturii de valență, și se va arăta în ce măsură pot fi explicate în limitele acestei teorii, proprietățile generale ale combinațiilor complexe.

Metoda legăturii de valență pornește de la ideea că într-o combinație complexă, legătura metal-ligand este o legătură de doi electroni, de tip Heitler-London, numărul acestor legături, fiind egal cu numărul de coordinație ale ionului metalic central în combinația complexă considerată.

Pentru a explica originea acestor covalențe ale ionului central, ca și diversele configurații spațiale realizate în combinațiile complexe, Pauling introduce ideea hibridizării orbitalelor atomice.

Datele experimentale arătau că într-un ion complex hexacoordinat de forma generală $[MA_6]^{n+}$ ($[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$, etc.), toți liganzii sînt legați în același mod de ionul metalic central și ocupă poziții echivalente din punct de vedere geometric, în jurul acestuia. De aici rezultă că orbitalele atomice care participă la formarea celor șase legături covalente trebuie să difere între ele, numai prin orientarea lor. În mod obișnuit însă în ionii metalici generatori de complecși sînt disponibile, pentru formarea legăturilor, un număr insuficient de orbitale, echivalente din punctul de vedere menționat mai sus.

Aceste proprietăți ale covalențelor ionului metalic central se pot explica destul de ușor pe baza hibridizării orbitalelor lui. Esența acestui fenomen constă în faptul că ionul metalic central nu participă la formarea legăturilor, cu orbitale pure s , p , d etc., ci cu orbitale mixte, hibride care pot fi descrise prin combinații liniare ale funcțiilor de undă corespunzătoare stărilor pure.

Pe baza unui astfel de proces de hibridizare se poate arăta că un grup de orbitale, neechivalente din punct de vedere geometric, se pot combina pentru a produce un grup de orbitale echivalente din acest punct de vedere, orientate în mod diferit față de orbitalele inițiale.

Astfel, de exemplu, hibridizarea unei orbitale s și a trei orbitale p — hibridizare de tipul sp^3 — conduce la patru orbitale echivalente, orientate către vîrfurile unui tetraedru regulat; hibridizarea unei orbitale $s(4s)$ a trei orbitale $p(4p)$ și a două orbitale $d(3d)$ hibridizare de tipul d^2sp^3 — conduce

la șase orbitale echivalente, orientate către vîrfurile unui octaedru regulat; iar hibridizarea unei orbitale $s(4s)$, a două orbitale $p(4p)$ și a unei orbitale $d(3d)$ — hibridizare de tipul dsp^2 — conduce la un grup de patru orbitale orientate către vîrfurile unui pătrat.

În cele ce urmează se va urmări mai îndeaproape cazul coordinării octaedrice. Orbitalele atomice care participă la formarea orbitalelor hibride trebuie să aparțină la anumite grupe de simetrie. Dacă ionul metalic central are disponibile numai orbitale de tipul s , p și d , singura combinație posibilă în acest caz este aceea între orbitalele s , p_x , p_y , p_z , d_{z^2} și $d_{x^2-y^2}$.

În mod general, funcțiile care descriu aceste stări, pot fi scrise sub forma combinațiilor liniare:

$$\Psi_i = c_{1i}\Psi_s + c_{2i}\Psi_{p_x} + c_{3i}\Psi_{p_y} + c_{4i}\Psi_{p_z} + c_{5i}\Psi_{d_{x^2-y^2}} + c_{6i}\Psi_{d_{z^2}} \quad i=1, 2 \dots 6$$

c_{1i} , c_{2i} ... c_{6i} sînt constante. Pentru determinarea acestor constante se folosesc o serie de condiții pe care trebuie să le satisfacă funcțiile de undă de tipul indicat mai sus. Se ajunge astfel la următoarele expresii:

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} \Psi_s + \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_{p_z} + \frac{1}{\sqrt{3}} \Psi_{d_{z^2}},$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}} \Psi_s - \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_{p_z} + \frac{1}{\sqrt{3}} \Psi_{d_{z^2}},$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}} \Psi_s + \frac{1}{\sqrt{12}} \Psi_{d_{z^2}} + \frac{1}{2} \Psi_{d_{x^2-y^2}} + \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_{p_x},$$

$$\Psi_4 = \frac{1}{\sqrt{6}} \Psi_s + \frac{1}{\sqrt{12}} \Psi_{d_{z^2}} + \frac{1}{2} \Psi_{d_{x^2-y^2}} - \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_{p_x},$$

$$\Psi_5 = \frac{1}{\sqrt{6}} \Psi_s + \frac{1}{\sqrt{12}} \Psi_{d_{z^2}} - \frac{1}{2} \Psi_{d_{x^2-y^2}} + \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_{p_y},$$

$$\Psi_6 = \frac{1}{\sqrt{6}} \Psi_s + \frac{1}{\sqrt{12}} \Psi_{d_{z^2}} - \frac{1}{2} \Psi_{d_{x^2-y^2}} - \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_{p_y}$$

Aceste funcții sînt orientate două cîte două de-a lungul sensului pozitiv și negativ al axelor z , x și y .

Fiecare orbitală hibridă acceptă o pereche de electroni de la un ligand. Aceasta înseamnă, că prin combinarea celor șase orbitale hibride cu șase orbitale, cîte una de la fiecare ligand, se formează șase legături de valență.

O astfel de legătură realizată prin combinarea unei orbitale hibride d^2sp^3 a ionului central, cu o orbitală convenabilă a unui ligand, este o legătură σ . Spre deosebire de legătura σ obișnuită — care apare, de exemplu, în molecula de hidrogen — legătura σ care apare în combinațiile complexe, este o legătură de tip donator-acceptor. Ligandul, care aduce electronii de legătură este donatorul, iar ionul central, acceptorul.

Pentru a explica unele particularități ale combinațiilor complexe — ca stabilitate, structură etc. — Pauling presupune că ionii metalelor tranziționale pot forma cu liganzii care acceptă electroni pe lîngă legături simple

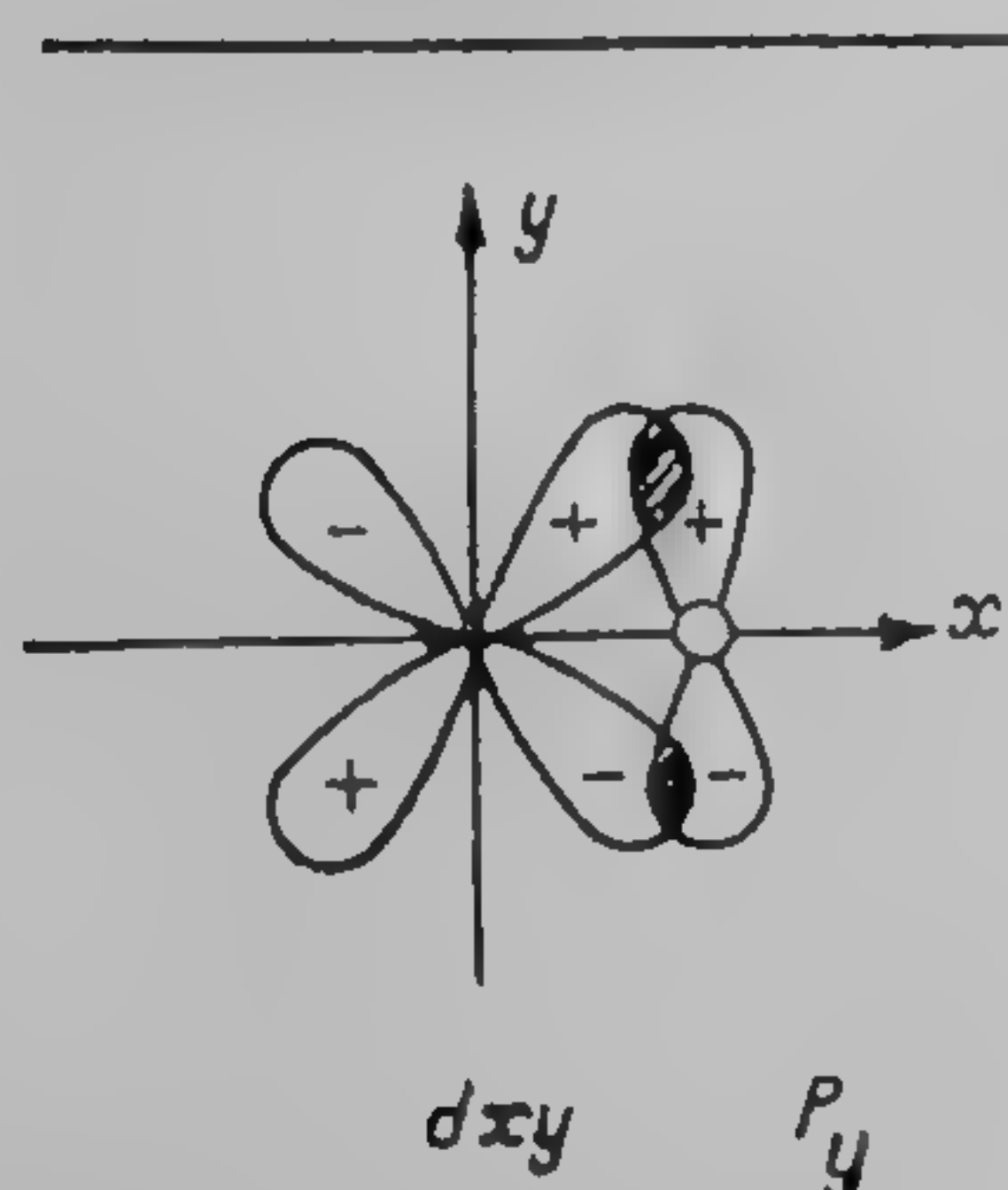


Fig. 5. Legătură π de tipu 1
 $d\pi - p\pi$.

și legături multiple, cunoscute sub numele de legături π . După cum se știe, la formarea celor șase legături într-o combinație complexă octaedrică participă numai două orbitale d și anume d_z^2 și $d_{x^2-y^2}$. Datorită orientării lor — între liniile de legătură cu liganzii (fig. 5) — celelalte orbitale d , d_{xy} , d_{yz} și d_{xz} nu pot participa la formarea legăturilor σ . Aceste orbitale sînt însă convenabil orientate, pentru a forma cu orbitalele vacante p sau d ale liganzilor, legături π .

Formarea unei astfel de legături π , în care ionul metalic central este donatorul — legătura π dative —, conduce la întărirea legăturii metal-ligand, și contribuie la reducerea sarcinii negative acumulate pe ionul metalic central, în urma coordonării liganzilor.

Există o serie de date care indică formarea legăturilor π dative, în combinații complexe. Printre acestea pot fi menționate observațiile referitoare la stabilitatea unor combinații complexe, la modificarea frecvențelor de absorbție IR, la scurtarea lungimii legăturilor etc.

Fără considerarea legăturilor π este destul de dificil de explicat stabilitatea unor metal-carbonili ca $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ și $\text{Cr}(\text{CO})_6$, deoarece oxidul de carbon este o bază foarte slabă și are o polaritate mică.

De asemenea existența combinației $\text{Ni}(\text{CO})_4$ și inexistența ionului $[\text{Zn}(\text{CO})_4]^{2+}$ pot fi explicate numai admitînd că legătura- π este factorul determinant.

Datorită sarcinii lui pozitive, ionul Zn^{2+} , deși izoelectronic cu nichelul (0), este un donator de electroni mai slab decît acesta, ceea ce îngreuează coordinarea unui ligand acceptor de electroni, cum este molecula CO. Datorită acestui fapt, se pot forma legături π dative numai în prima din cele două combinații considerate — anume $\text{Ni}(\text{CO})_4$ — ceea ce explică stabilitatea mare a acesteia.

În limitele teoriei legăturii de valență s-au explicat de asemenea proprietățile magnetice ale unui ion metalic dat, în diferitele lui combinații complexe. Pentru aceasta, Pauling pornește de la ideea că în combinațiile complexe, care conțin liganzi puternic donori de electroni ca CN^- , legăturile metal-ligand au un caracter predominant covalent. Hibridizarea orbitalelor atomice ale ionului central reduce numărul orbitalelor disponibile pentru electronii d ai acestuia. Cu alte cuvinte, formarea unei astfel de combinații poate fi însoțită de o rearanjare a electronilor în nivelul d , adică de o cuplare a lor, în orbitalele care le rămîn disponibile. Acest lucru modifică numărul electronilor necuplați, micșorînd în consecință spinul total al sistemului. În combinațiile complexe care conțin liganzi donori de electroni mai slabi, sau liganzi puternic electronegativi, legătura metal-ligand se realizează prin interacții electrostatice. În asemenea combinații, nefiind necesară hibridizarea orbitalelor atomice, repartizarea electronilor în nive-

lul d rămîne aceeași în combinația complexă ca și în ionul liber. Cu alte cuvinte, o acțiune pur electrostatică nu modifică configurația electronică a ionului central și în consecință spinul sistemului se menține maxim.

Pe baza comportării lor magnetice, combinațiile complexe au fost împărțite în combinații „covalente” și „ionice”, iar momentul magnetic a fost folosit ca un criteriu al tipului de legătură.

Cele discutate mai sus pot fi ilustrate, folosind ca exemplu combinațiile complexe ale cobaltului (III):

	3d	4s	4p	Nr. electroni necuplați	
Co^{3+} (ion liber)	$\boxed{\cdot\cdot}\boxed{\cdot}\boxed{\cdot}\boxed{\cdot}\boxed{\cdot}$	$\boxed{}$	$\boxed{}\boxed{}\boxed{}$	4	$S=2$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$\boxed{\cdot\cdot}\boxed{\cdot\cdot}\boxed{\cdot\cdot}\boxed{\cdot\cdot}\boxed{\cdot\cdot}$	$\boxed{\cdot\cdot}$	$\boxed{\cdot\cdot}\boxed{\cdot\cdot}\boxed{\cdot\cdot}$	0	$S=0$
$[\text{CoF}_6]^{3-}$	$\boxed{\cdot\cdot}\boxed{\cdot}\boxed{\cdot}\boxed{\cdot}\boxed{\cdot}$	$\boxed{}$	$\boxed{}\boxed{}\boxed{}$	4	$S=2$

(Sînt delimitate orbitalele care participă la hibridizare.)

După cum se vede, în cazul unei combinații covalente, cum este considerată combinația $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, spinul total al sistemului este nul, în timp ce pentru combinația ionică $[\text{CoF}_6]^{3-}$, spinul total al sistemului este egal cu cel al ionului central liber. Pentru combinațiile complexe în care ionul metalic central are configurația d^3 , se vede ușor că spinul total rămîne același, indiferent dacă este vorba de o combinație „covalentă”, sau „ionică”. Cu alte cuvinte pentru combinații complexe de acest tip — de exemplu, combinațiile hexacoordinate ale cromului trivalent —, comportarea magnetică nu poate fi folosită drept criteriu al tipului de legătură. Pentru combinațiile în care ionul metalic central are mai mult de trei electroni în nivelul d , comportarea magnetică poate da indicații asupra caracterului legăturii în combinația considerată.

Criteriul magnetic al tipului de legătură a căpătat la vremea sa o răspîndire largă. În multe cazuri, rezultatele obținute pe această cale s-au dovedit juste. În alte cazuri însă acest criteriu a condus la rezultate contradictorii cu datele experimentale. Multe combinații complexe clasificate ca ionice pe baza criteriului magnetic, ca triacetilacetonatul de fier (III), au proprietăți caracteristice (volatilitate, solubilitate în solvenți organici) unor combinații covalente.

Pentru rezolvarea acestor neconcordanțe între teorie și experiență s-a presupus că în asemenea sisteme, participă la hibridizare orbitalele s , p și d cu același număr cuantic principal, adică se realizează o hibridizare de tipul $ns\ n p^3\ n d^2$, în loc de $(n-1) d^2\ ns\ n p^3$. Pentru a diferenția aceste tipuri de combinații complexe, Taube folosește termenii „orbital extern” și „orbital intern”.

Împotriva acestei ipoteze a hibridizării externe la care s-a recurs pentru rezolvarea dificultăților întâlnite la interpretarea proprietăților magnetice ale unor combinații complexe, există însă o serie de obiecții.

Deși teoria legăturii de valență a lui Pauling a reprezentat un considerabil pas înainte în tratarea combinațiilor complexe, posibilitățile acestei teorii au rămas totuși limitate. Unele din proprietățile acestor combinații, ca, de exemplu, spectrele lor de absorbție, nu au putut fi deloc explicate, pe baza acestei teorii, iar pentru altele — proprietăți magnetice, stereochemie — rezultatele obținute sînt limitate.

Cu toate acestea, teoria legăturii de valență a ajuns la o serie de rezultate, care sînt menținute și în teoriile mai noi. Printre acestea trebuie menționată ideea despre hibridizarea orbitalelor atomice, despre caracterul donor-acceptor al legăturii metal-ligand, ca și despre posibilitatea de formare a legăturilor π .

3. TEORIA CÎMPULUI CRISTALIN — T.C.C.

Bazele teoriei cîmpului cristalin se găsesc în lucrarea lui Bethe „Scindarea termenilor în cristale” [1]. În această lucrare Bethe arată că stările care rezultă dintr-o configurație electronică dată, degenerate în ionul liber, se scindează în două sau mai multe stări neechivalente cînd ionul este introdus într-o rețea cristalină. Folosind metodele teoriei grupurilor, el arată apoi cum pot fi determinate stările care rezultă în aceste condiții.

Presupunînd că vecinătatea unui cation determină aceste scindări numai prin forțe electrostatice, Bethe descrie o metodă prin care poate fi calculată mărimea acestora. Ideea că toate interacțiunile între un ion și vecinătatea lui pot fi tratate ca exclusiv electrostatice, reprezintă caracteristica fundamentală a teoriei cîmpului cristalin.

La început, teoria cîmpului cristalin a fost folosită pentru explicarea proprietăților magnetice ale ionilor metalelor tranziționale.

Aplicată la combinații complexe, această teorie reprezintă o dezvoltare pe bază cuantică a concepțiilor electrostatice inițiale.

În limitele teoriei cîmpului cristalin, o combinație complexă este tratată ca un agregat de ioni sau ioni și molecule, care interacționează electrostatic. Aceasta înseamnă că prima caracteristică a teoriei este caracterul electrostatic al interacției metal-ligand. Neglijarea completă a interacției covalente arată că într-o astfel de tratare, rolul liganzilor este destul de limitat, reducîndu-se la producerea unui cîmp electric „cîmp cristalin” al cărui efect este distrugerea simetriei sferice a ionului liber.

Datorită acestui fapt, matematic, interacția ionului metalic central cu liganzii poate fi descrisă ca o perturbare a nivelelor energetice ale acestuia, sub acțiunea unui cîmp de sarcini punctiforme, care are simetria scheletului nuclear al liganzilor. Potențialul creat de liganzi este cuprins în hamiltonianul ionului liber, printr-un termen V .

Caracterul cuantic al acestei teorii rezultă din faptul că la baza descrierii combinațiilor complexe stau legi din mecanica cuantică.

În cele ce urmează, discutarea teoriei câmpului cristalin, ca de altfel și a teoriei câmpului liganzilor, va fi limitată la acele aspecte care sînt necesare unei înțelegeri calitative a proprietăților fundamentale ale combinațiilor complexe.

a. SCINDAREA TERMENILOR IONULUI CENTRAL ÎN CÂMPURI CU SIMETRIE CUBICĂ

În cele ce urmează se va da o interpretare simplă, calitativă a fenomenului de scindare a termenilor ionului central, fără să se insiste asupra metodei generale folosite pentru determinarea acestei scindări, metodă bazată pe teoria grupurilor de simetrie.

Pentru aceasta se consideră cel mai simplu caz din punct de vedere teoretic, și anume acela al unei combinații complexe octaedrice, în care ionul metalic central are configurația d^1 . Un astfel de caz se întâlnește, de exemplu, în ionul complex $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$.

Termenul fundamental al acestui ion, de altfel singurul termen care rezultă dintr-o configurație d^1 , este 2D ($L=2$, $S=1/2$, degenerarea orbitală $2L+1=5$), cu componentele de multiplet $^2D_{1/2}$ și $^2D_{5/2}$.

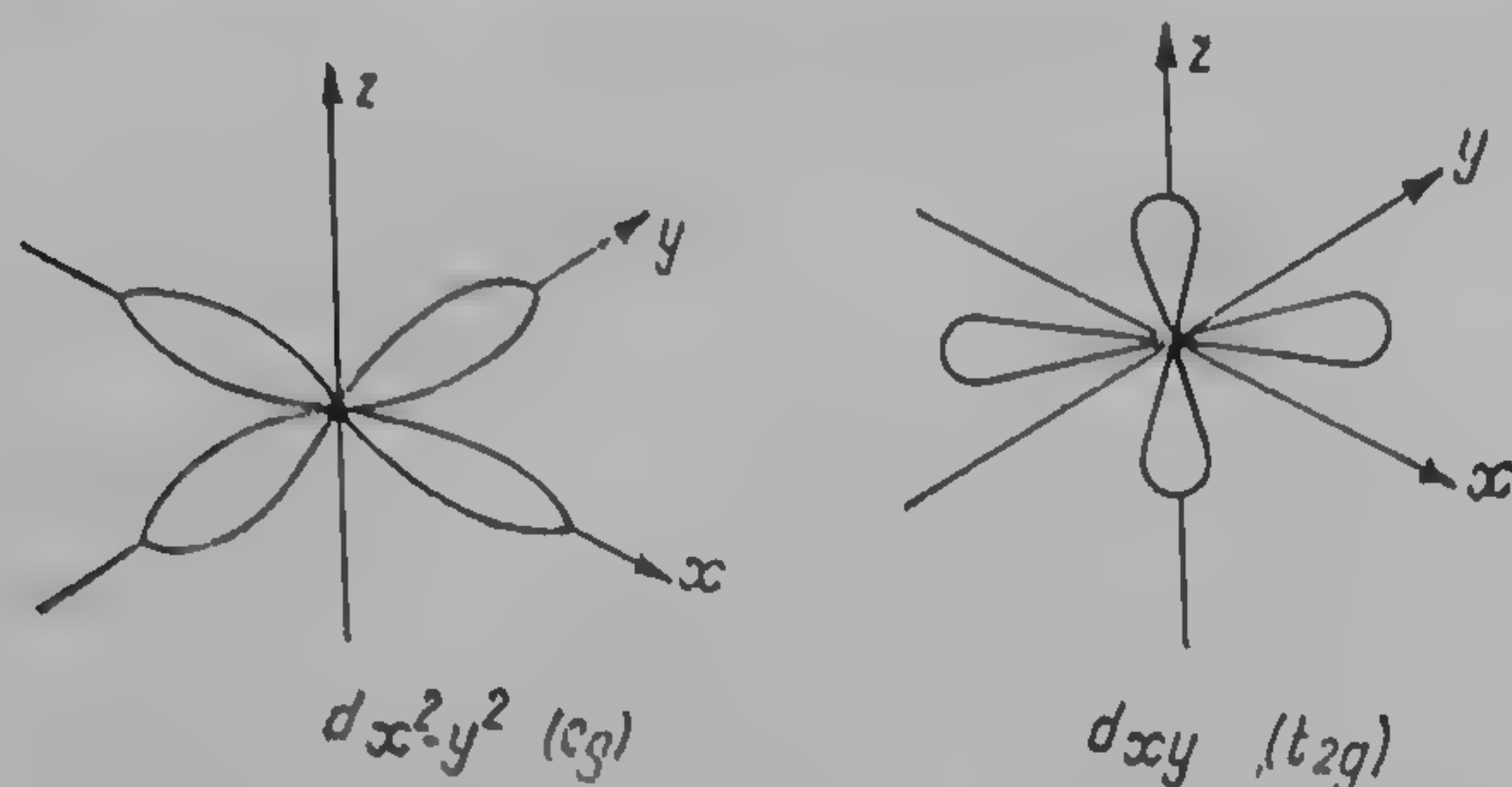
Esența teoriei câmpului cristalin constă în faptul că cele cinci orbitale d , degenerate în ionul sau atomul liber — sau mai exact în condiții de simetrie sferică — se diferențiază cînd ionul este situat într-o înconjurare cu simetrie octaedrică. Cu alte cuvinte, datorită orientării în spațiu a orbitalelor d , liganzii — ioni sau molecule polare — vor afecta în mod diferit energia acestora.

Pentru o apreciere calitativă a acestor efecte și pentru determinarea poziției relative a orbitalelor d neechivalente din punct de vedere energetic în aceste condiții, este indicat să se considere influența octaedrului de liganzi asupra acestor orbitale.

În acest scop se va urmări în primul rînd influența exercitată de liganzii situați în planul xy și apoi a celor situați de-a lungul axei z , asupra orbitalelor $d_{x^2-y^2}$ și d_{xy} , reprezentate schematic în figura 6 (axe de coordonate sînt luate în direcția liganzilor).

Liganzii din planul xy exercită repulsii electrostatice diferite asupra unui electron situat în cele două orbitale considerate. (Această repulsie apare datorită faptului că atît electronul cît și liganzii — fie că aceștia sînt ioni, fie capetele negative ale dipolilor — sînt încărcăți negativ.). Acest lucru devine evident dacă se ține seama de orientarea în spațiu a orbitalelor respective.

După cum reiese din figura de mai jos, direcțiile de maximum de densitate de sarcină ale orbitalei d_{xy} , sînt orientate de-a lungul bisectoarelor unghiurilor formate de direcțiile de legătură ceea ce determină o interacție electrostatică mai mică cu liganzii situați în acest plan. În cazul

Fig. 6. Orbitalele $d_{x^2-y^2}$ și d_{xy} .

orbitalei $d_{x^2-y^2}$, ale cărei direcții de densitate maximă sînt orientate de-a lungul axelor x și y , deci în direcția liganzilor, această interacție este mai puternică, prin urmare un electron în această orbitală este mai puțin stabil decît în orbitala d_{xy} .

Cu alte cuvinte, interacția cu liganzii din planul xy , destabilizează ambele orbitale considerate; orbitala $d_{x^2-y^2}$ însă într-o măsură mai mare decît orbitala d_{xy} . Aceasta înseamnă că într-un cîmp octaedric orbitala $d_{x^2-y^2}$ este mai înaltă în energie decît orbitala d_{xy} .

Interacția sarcinii electronice cu sarcinile liganzilor situați de-a lungul axei z este aceeași pentru ambele orbitale.

În același mod se poate aprecia gradul destabilizării — în urma interacției cu liganzii — a celorlalte orbitale d .

Orbitalele d_{xz} și d_{yz} au aceeași orientare în spațiu, față de liganzii din planurile xz și yz ca și orbitala d_{xy} , față de liganzii din planul xy . Datorită acestui fapt, cele două orbitale menționate mai sus vor fi destabilizate în aceeași măsură ca și orbitala d_{xy} , ceea ce înseamnă că toate au aceeași energie, adică sînt degenerate. Orbitalele d considerate, anume d_{xy} , d_{xz} și d_{yz} , cunoscute și sub denumirea de orbitale t_{2g} (sau d_e), identice ca formă una alteia, diferind numai prin planul în care sînt situate maximele lor de densitate, formează nivelul triplu degenerat.

Pe această cale se confirmă, într-un mod simplu, rezultatele obținute teoretic.

Datorită faptului că orbitala d_{z^2} este orientată de-a lungul axei z , este de așteptat ca un electron în această orbitală să interacționeze puternic cu liganzii situați de-a lungul acestei axe. Aceasta înseamnă că asemănător orbitalei $d_{x^2-y^2}$, orbitala d_{z^2} , este mai puțin stabilă, decît celelalte orbitale d . Deși echivalența acestor două orbitale așa numite orbitale e_g sau d_r nu apare într-un mod așa de evident ca în cazul orbitalelor d_{xy} , d_{xz} și d_{yz} , se poate demonstra că ele au aceeași energie, adică sînt degenerate, formînd nivelul dublu degenerat.

Din cele indicate mai sus se ajunge la concluzia că într-un câmp de simetrie octaedrică, cele cinci orbitale d se scindează în două grupe, una conținând orbitalele d_{xy} , d_{xz} și d_{yz} mai stabile, iar a doua conținând orbitalele $d_{x^2-y^2}$ și d_{z^2} , mai puțin stabile.

Cu alte cuvinte, termenul 2D , de cinci ori degenerat în ionul liber se scindează, într-un câmp de simetrie octaedrică în două nivele noi, care trebuie acum indicate folosind simboluri potrivite simetriei octaedrice (O_h), anume T_{2g} pentru nivelul de trei ori degenerat și E_g pentru nivelul de două ori degenerat, adică:

$${}^2D \rightarrow {}^2T_{2g} + {}^2E_g$$

Pentru construirea unei diagrame a nivelelor de energie astfel obținute, diagrama, care să reflecte energiile relative ale acestor nivele față de nivelele d în ionul liber, mai sînt necesare unele precizări.

S-a menționat că datorită repulsiilor între electronii d și electronii liganzilor, interacțiunea ionului metalic central cu liganzii conduce la destabilizarea orbitalelor d .

Dacă cei șase liganzi, care înconjură ionul metalic central într-o combinație complexă octaedrică ar fi astfel dispuși încît fiecare să se găsească la aceeași distanță de cele cinci orbitale d , toate aceste orbitale d ar avea aceeași energie, adică ar fi degenerate. În aceste condiții, care ar corespunde unui câmp sferic de sarcini negative, distribuite în mod uniform în jurul ionului metalic central, energia orbitalelor d ar fi însă considerabil mai mare decît energia pe care acestea o au în ionul liber. Această situație este consecința repulsiei între electronii d ai ionului central și nivelul exterior de sarcini negative.

Într-o combinație complexă octaedrică reală însă nu se poate realiza niciodată un asemenea câmp sferic — adică situația în care cele cinci orbitale d rămîn degenerate într-un astfel de sistem, reprezintă numai o stare ipotetică.

Dacă sarcina totală a acestui nivel sferic este astfel redistribuită încît să fie repartizată în cele șase poziții octaedrice în jurul ionului metalic central, energia unei configurații d^{10} ca un întreg nu se modifică. După cum se știe, în aceste condiții, grupul de orbitale d este scindat, rezultatul fiind obținerea orbitalelor octaedrice t_{2g} și e_g . Diagrama acestor nivele de energie este reprezentată schematic în figura 7.

O altă problemă strîns legată de scindarea termenilor unui ion metalic într-un câmp de simetrie octaedrică este aceea referitoare la energia de separare între componentele scindării, adică la mărimea absolută care caracterizează scindarea.

Pentru cazul considerat al unui ion metalic central cu configurația d^1 , într-un câmp de simetrie octaedrică, scindarea poate fi caracterizată printr-un singur parametru, cunoscut sub denumirea de parametrul scindării, și reprezentat simbolic prin Δ , sau $10 Dq$. Acest parametru reprezintă diferența dintre energiile electronului în cele două stări ale ionului considerat, anume starea fundamentală, T_{2g} și starea excitată E_g .

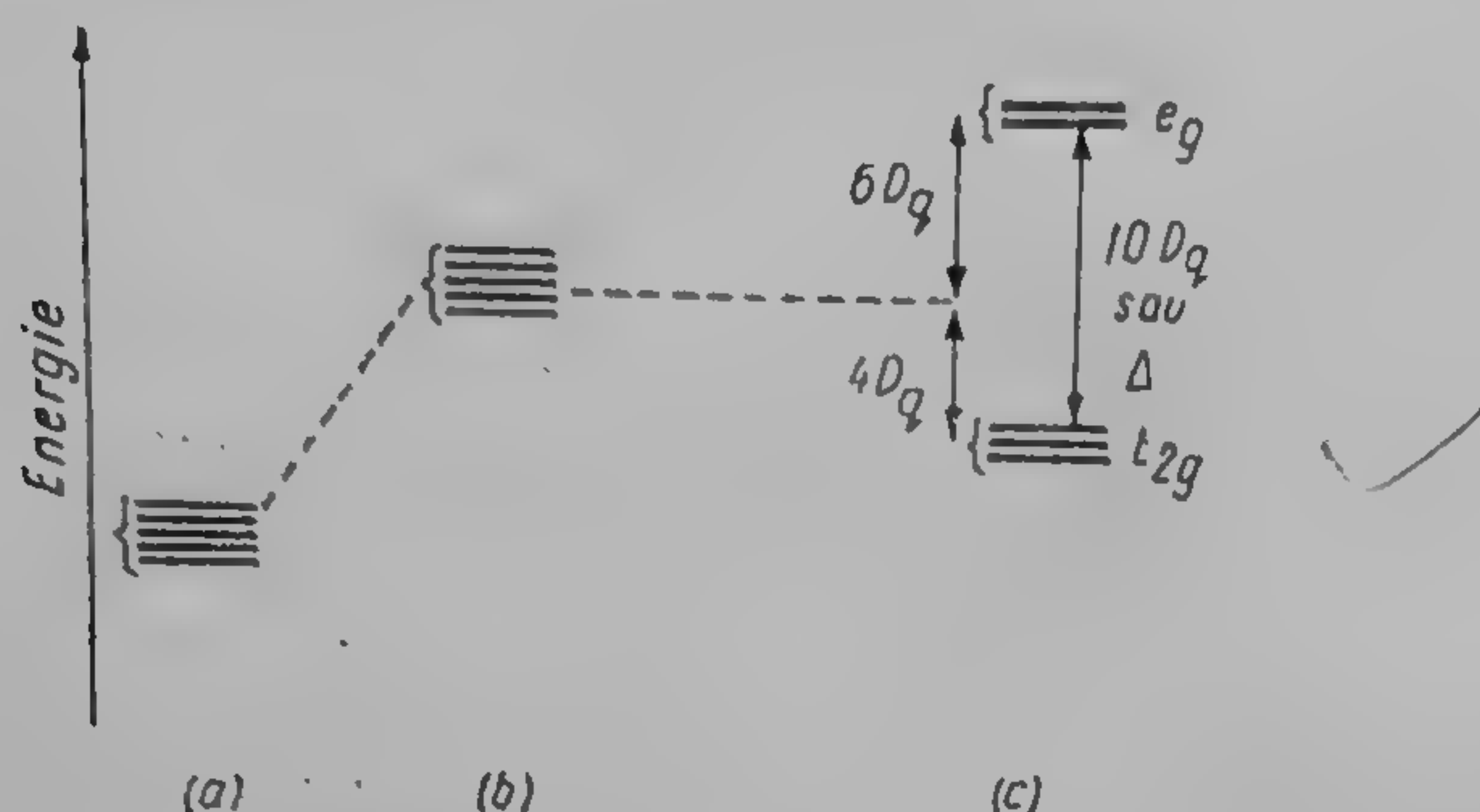


Fig. 7. Energia orbitalelor d , în:
 (a) ionul liber; (b) ionul într-un câmp electric sferic;
 (c) ionul într-un câmp octaedric.

Determinarea prin calcul a parametrului scindării, în limitele acestui model electrostatic, se poate face numai pe baza unor ipoteze simplificatoare grosiere, (liganzii, anioni sau molecule polare, fiind considerați sarcini punctiforme), folosindu-se un calcul cu totul aproximativ, ceea ce micșorează mult valoarea rezultatelor obținute.

Datorită acestui fapt, parametrul de scindare Δ nu se calculează, ci se determină din date experimentale, de exemplu, din poziția maximului de absorbție în domeniul lungimilor de undă mari. Această mărime astfel determinată poate fi apoi folosită la explicarea și prevederea altor date.

În cazul unei combinații complexe tetraedrice se poate demonstra pe baza teoriei grupurilor că scindarea termenului D este aceeași ca și în câmpul octaedric, dar așezarea reciprocă a nivelelor este inversată, adică termenul triplu degenerat T_2 este mai înalt decât termenul dublu degenerat E .

Pentru o apreciere calitativă a energiilor relative ale celor două grupe de orbitale e și t_2 , se poate proceda în același mod ca și în cazul unei combinații octaedrice, adică comparînd poziția perechii de orbitale d_{xy} și $d_{x^2-y^2}$ față de liganzi.

Deși într-o combinație complexă tetraedrică, diferența din acest punct de vedere între cele două orbitale este mai puțin evidentă decât într-o combinație octaedrică, se poate vedea totuși că în orbitala d_{xy} un electron va avea o energie mai mare decât în orbitala $d_{x^2-y^2}$. Această situație este o consecință a faptului că în acest caz orbitalele de tipul d_{xy} sînt mai aproape de liganzi și prin urmare sînt mai puternic resprinse decât orbitalele e ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}). Datorită acestui fapt într-o combinație complexă cu structură tetraedrică, termenul fundamental este termenul dublu degenerat (E).

Deoarece într-o astfel de combinație numărul liganzilor este mai mic, iar orbitalele ionului metalic central nu sînt orientate direct către liganzi, valoarea parametrului de scindare Δ_T este mai mică decât în cazul unei com-

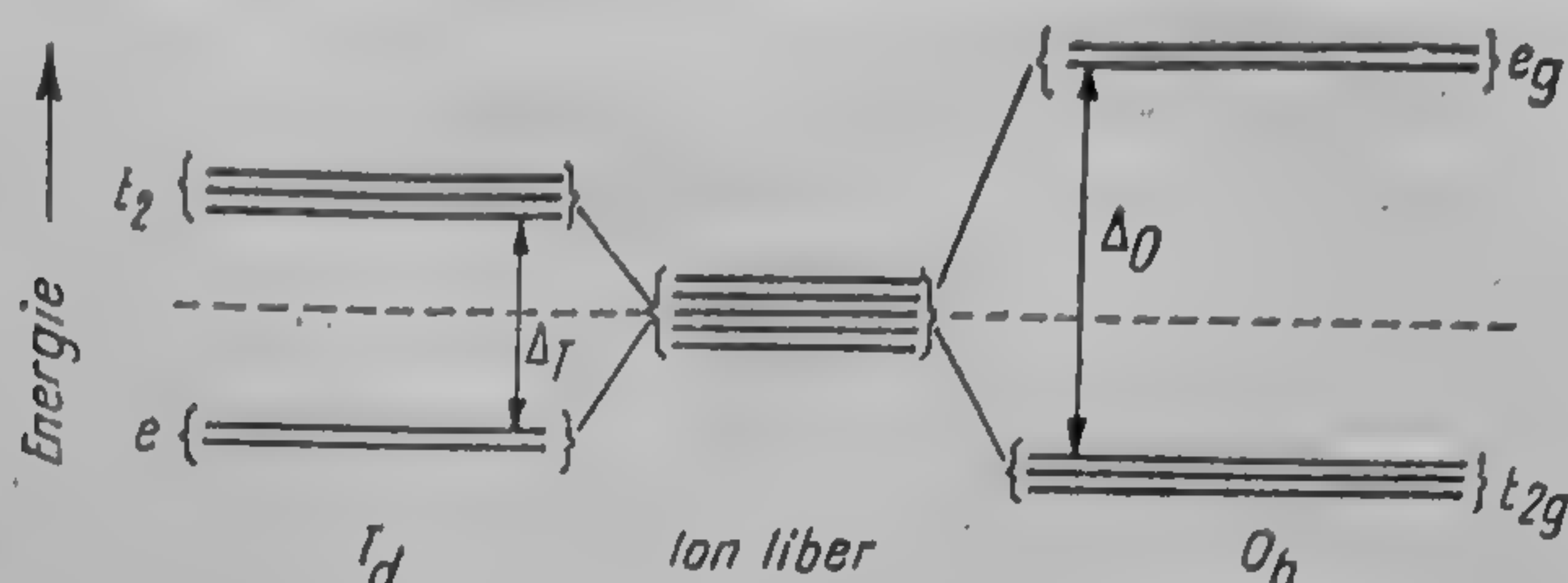


Fig. 8. Scindarea orbitalelor d în câmpuri de simetrie octaedrică și tetraedrică.

binații complexe octaedrice. Acest lucru este confirmat atât de calcul cât și de datele experimentale.

Calcululele elementare, bazate pe modelul electrostatic simplu, arată că într-o combinație complexă tetraedrică, valoarea parametrului de scindare Δ_T reprezintă $4/9$ din valoarea parametrului de scindare al unei combinații octaedrice Δ_0 (în condiții în rest identice — adică aceiași liganzi, ioni sau dipoli, la o distanță identică de metal). Adică:

$$\Delta_T = -\frac{4}{9} \Delta_0$$

(semnul minus apare, datorită faptului că în cazurile considerate așezarea nivelelor este inversată).

În figura 8 se reprezintă comparativ schemele de scindare ale orbitalelor d în câmpurile octaedric și tetraedric, păstrându-se așezarea relativă a nivelelor.

b. SCINDAREA TERMENILOR ÎN CÂMPURI DE ALTE SIMETRII

Cazurile discutate pînă acum, anume acela al unei combinații complexe octaedrice și tetraedrice, aparțin aceleiași grupe de simetrie, și anume simetriei cubice.

Datorită simetriei înalte a câmpului, numărul parametrilor necesari pentru caracterizarea scindării în astfel de combinații este mic, iar considerațiile de simetrie pot da foarte multe informații referitoare la sistemele respective.

Pe măsură ce simetria câmpului cristalin scade, complexitatea scindării termenilor ionului metalic central crește. Aceasta înseamnă că în combinațiile complexe cu simetrie mai joasă sînt posibile mai multe scindări, care conduc la termeni de diferite simetrii, iar pentru caracterizarea diferențelor de energie între aceștia, sînt necesari mai mulți parametri. Datorită acestui fapt, pentru astfel de sisteme considerațiile de simetrie dau mai puține informații sigure referitoare la ordinea relativă a nivelelor. În cazurile în

care devierea de la simetria perfect octaedrică este mică, scindarea poate fi caracterizată prin parametrul Δ . Pentru determinări mai exacte însă trebuie să se țină seama de contribuția simetriei necubice.

Pentru a ilustra modificarea scindării termenilor în funcție de modificarea în simetria câmpului, în cele ce urmează se va urmări scindarea termenilor, care rezultă din configurația d^1 . Pentru aceasta se pornește de la schema scindării termenilor într-un câmp de simetrie octaedrică. Deoarece în cazul configurației d^1 nu există repulsii interelectronice, termenii care rezultă în urma diferitelor scindări pot fi corelați cu orbitalele d .

Dacă octaedrul liganzilor este alungit de-a lungul unei diagonale, de exemplu, dacă liganzii de-a lungul axei z sînt îndepărtați, astfel încît distanța metal-ligand pentru aceștia să fie ceva mai mare decît pentru liganzii din planul xy , se obține o structură tetragonală. Datorită faptului că liganzii din planul xy sînt mai aproape de ionul metalic central decît cei de-a lungul axei z , orbitalele d situate în acest plan, anume $d_{x^2-y^2}$ și d_{xy} , vor suferi o repulsie mai mare, ceea ce determină o creștere în energie a acestora. Orbitalele d , situate de-a lungul axei z , sau în planurile xz și yz vor suferi o repulsie mai mică din partea liganzilor, care sînt deplasați de-a lungul axei z . Acest lucru determină o descreștere apreciabilă în energia orbitalei d_{z^2} și o descreștere ușoară în energia orbitalelor d_{xz} și d_{yz} , față de energia lor relativă într-un câmp de simetrie octaedrică.

Îndepărtarea completă a celor doi liganzi situați de-a lungul axei z conduce la o structură plan-pătrată. În aceste condiții are loc o creștere mai departe a energiei orbitalelor $d_{x^2-y^2}$ și d_{xy} și o descreștere a energiei orbitalelor d_{z^2} , d_{xz} , d_{yz} .

Cele discutate, pot fi ilustrate prin diagrama nivelelor de energie, indicată în figura 9.

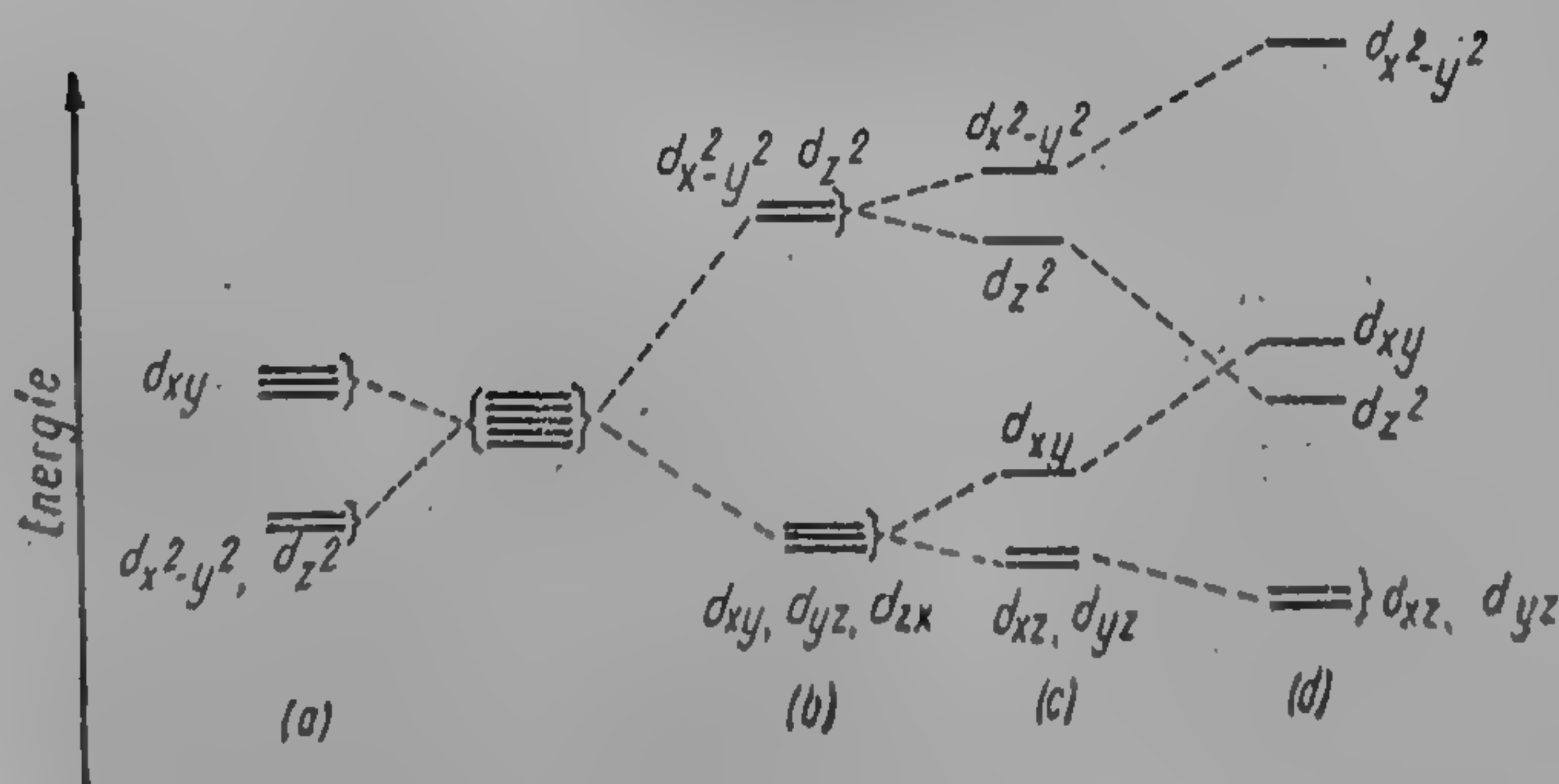


Fig. 9. Scindarea orbitalelor d în câmpuri de diferite simetrii: (a) tetraedrică; (b) octaedrică; (c) tetragonală; (d) plan-pătrată.

c. SCINDAREA TERMENILOR IONILOR CU CONFIGURAȚIE d^n

Exemplele considerate pînă acum s-au referit la configurația cea mai simplă a unui ion metalic central anume d^1 , în câmpuri de diferite simetrii.

Dacă configurația electronică a ionului metalic este mai complicată, interpretarea scindării termenilor acestuia este mai dificilă. Cu toate acestea, există anumite relații pe baza cărora este posibil să se construiască unele diagrame, cu ajutorul altora, care sînt în general mult mai ușor de obținut. Una din aceste relații stabilește că pentru o pereche de configurații electronice d^n și d^{10-n} ($n=1, \dots, 4$) — adică pentru configurațiile în care numărul de electroni d și de goluri d în învelișul d^{10} este același — se obține aceeași schemă de scindare a termenilor, însă cu așezarea inversă a acestora. Astfel, de exemplu, pentru configurația d^9 , care poate fi considerată ca avînd un gol d în nivelul d^{10} , termenul fundamental este un termen 2D de cinci ori degenerat, iar schema scindării termenilor este aceeași ca cea obținută pentru configurația d^1 , însă cu inversarea nivelelor.

Pentru a ilustra scindarea termenilor unui ion metalic central, care conține mai mulți electroni în nivelul d , se va considera în cele ce urmează cazul configurației d^2 .

Pentru determinarea diagramei nivelelor de energie ale unui astfel de ion central într-un câmp de simetrie octaedrică se pleacă, în general, de la termenii atomici puri, deoarece energiile lor sînt cunoscute din datele spectrale și se consideră apoi efectul de perturbare al câmpului. După cum se știe termenii care rezultă din configurația d^2 , în cazul ionului liber sînt, în ordinea creșterii energiei 3F , 1D , 3P , 1G , 1S . În cele ce urmează vor fi considerați numai termenii triplet 3F și 3P , fiind neglijăți termenii care nu au multiplicitate de spin maximă.

Rezultatele calculului arată că în aceste condiții termenul 3F se scindează, conducînd la termenii A_{2g} , T_{1g} și T_{2g} , în timp ce termenul 3P rămîne — cum era de altfel de așteptat — nescindat, devenind un termen T_{1g} .

Termenii T_{1g} care rezultă din ambii termeni considerați pot interacționa unul cu altul, rezultatul acestei interacții fiind coborîrea termenului T_{1g} care rezultă din 3F și ridicarea cu aceeași cantitate a termenului T_{1g} superior.

Din figura 10, în care este reprezentată schema de scindare a termenilor rezultați din configurația d^2 într-un câmp octaedric, se

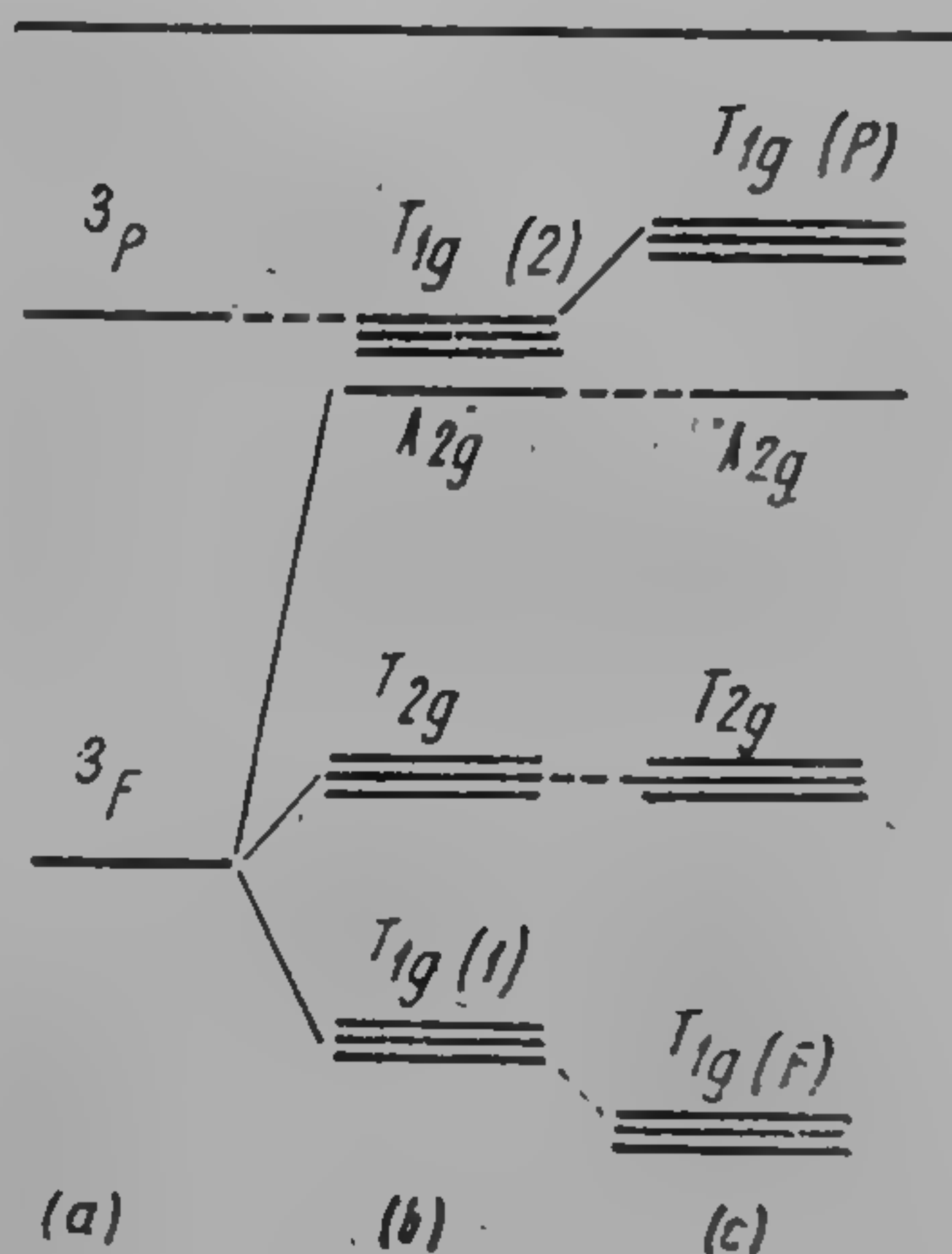


Fig. 10. Schema scindării termenilor 3F și 3P (configurația d^2) în câmpul octaedric:

(a) ionul liber; (b) ionul într-un câmp octaedric; (c) efectul câmpului octaedric, cu includerea, interacției între nivelele $T_{1g}(1)$ și $T_{1g}(2)$.

Această diagramă este valabilă pentru acele sisteme în care $10Dq$ are valori mici; pentru sistemele cu valori mari ale acestui parametru, nivelul A_{2g} este situat deasupra nivelului $T_{1g}(P)$.

vede că termenul fundamental 3F cu degenerarea orbitală șapte se scindează în aceste condiții în trei termeni, anume ${}^3T_{1g}$ (3), ${}^3T_{2g}$ (3) și ${}^3A_{2g}$ (1) (în paranteză fiind indicată degenerarea lor orbitală).

d. CÂMP CRISTALIN SLAB ȘI PUTERNIC

O altă problemă care trebuie menționată este aceea a dependenței energiilor relative ale componentelor scindării de tăria interacției ionului metalic cu vecinătatea lui.

Dacă această interacție nu e prea mare, termenii ionului metalic central, caracterizați prin numerele cuantice L și S , își păstrează sensul și se consideră acțiunea câmpului liganzilor asupra acestor termeni, așa cum s-a procedat în exemplele discutate. Această situație corespunde cazului „câmp slab”. Dacă însă această interacție produce separări suficient de mari între nivelele atomice distorsionate cubic, ceea ce înseamnă că energia câmpului liganzilor e suficient de mare, energia interacției interelectronice devine neglijabilă. În asemenea sisteme, stările atomice cu o anumită valoare a lui L își pierd sensul, adică cuplarea $L-S$ este distrusă. Acesta este cazul câmpului puternic.

În condițiile unui câmp puternic, distribuția electronilor este determinată în primul rând de câmpul creat de liganzi. Aceasta înseamnă că orbitalele t_{2g} vor fi ocupate cu electroni înaintea orbitalelor e_g .

Stările care rezultă din configurația astfel obținută sînt apoi determinate prin considerarea interacției electronilor d repartizați pe nivelele t_{2g} și e_g . Din cele indicate mai sus reiese că în combinațiile complexe, în care se realizează un câmp puternic, grupul de termeni, cu energia cea mai joasă, corespund ocupării maxime cu electroni a orbitalelor t_{2g} ; următorul grup de termeni vor rezulta din configurația în care nivelul t_{2g} conține un electron mai puțin și așa mai departe.

Astfel, de exemplu, în cazul configurației d^8 , în condițiile unui câmp puternic, grupul de termeni cu energia cea mai joasă corespunde configurației $(t_{2g})^6 (e_g)^2$, al doilea grup, configurației $(t_{2g})^5 (e_g)^3$ și ultimul grup corespunde configurației $(t_{2g})^4 (e_g)^4$.

În figura 11 este reprezentată distribuția nivelelor de energie pentru configurația d^2 (termenii triplet) în câmp slab și în câmp puternic.

Din cele indicate mai sus, se ajunge la concluzia că pentru combinațiile complexe în care se realizează un câmp puternic, în locul numerelor cuantice L și S , rolul determinant îl are numărul de electroni, care ocupă orbitalele t_{2g} și e_g .

Cele două tipuri de combinații complexe de câmp slab și câmp puternic se deosebesc prin comportarea lor magnetică. În timp ce în prima categorie de combinații, termenul cu spin maxim S rămîne termenul fundamental, pentru unele combinații cu câmp puternic, termenul fundamental poate avea o multiplicare mai mică decît acela al ionului liber. Aceasta înseamnă că spinul total S al unui astfel de sistem e mai mic decît cel corespunzător

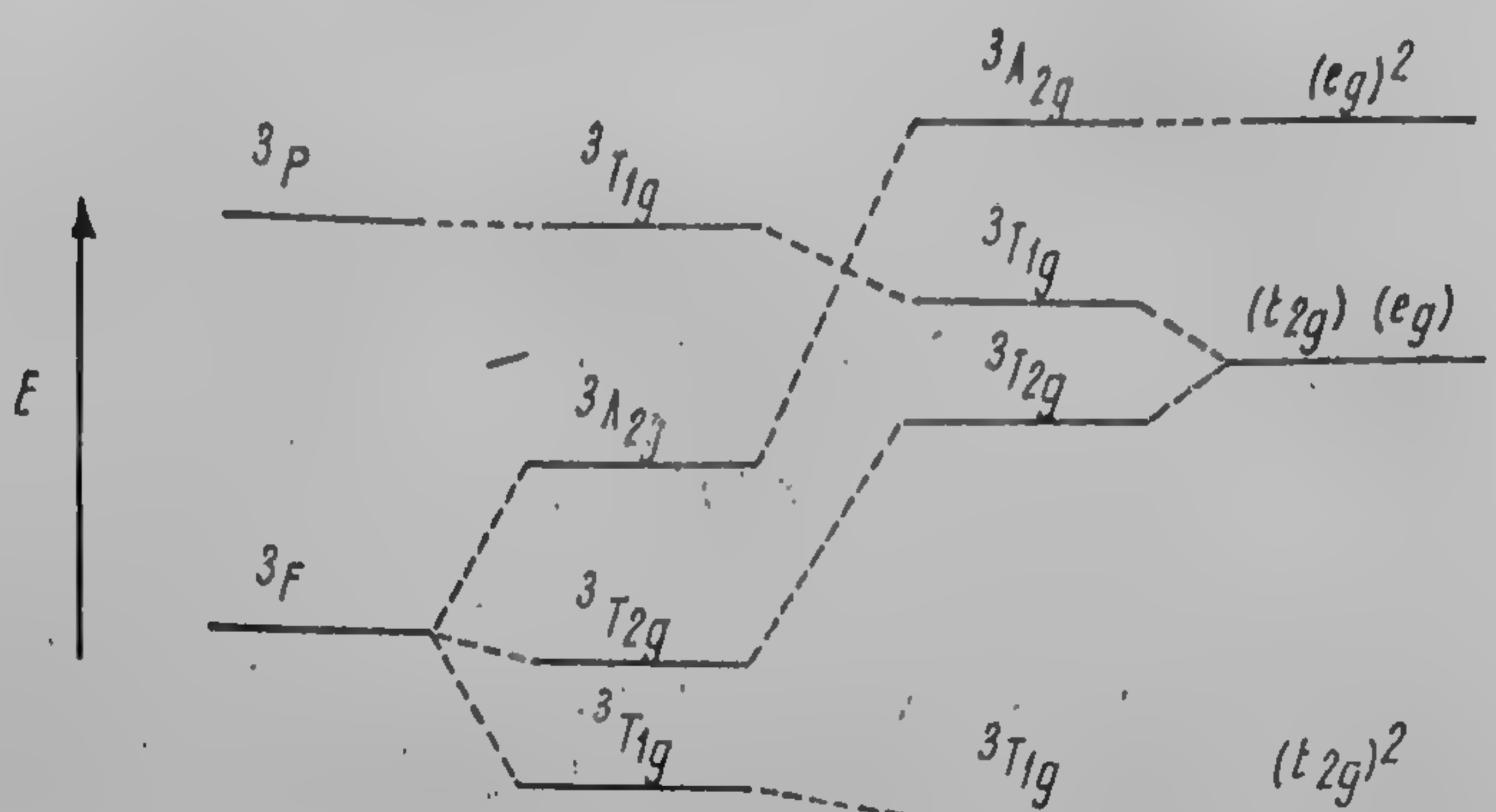


Fig. 11. Termenii triplet ai configurației $3d^2$ într-un câmp octaedric; la stînga ordinea nivelelor în câmp slab, la dreapta nivelele în câmp puternic.

sistemului în care se realizează un câmp slab. Din această cauză, combinațiile complexe în care se realizează un câmp slab se mai numesc combinații complexe cu spin înalt sau spin liber, iar cele în care se realizează un câmp puternic, combinații complexe cu spin jos sau spin cuplat.

În realitate, pentru simetria octaedrică, diferențierea în cele două tipuri de combinații se referă la configurațiile d^4 , d^5 , d^6 și d^7 .

Pentru celelalte configurații ale ionului central, multiplicitatea și simetria, prevăzute pentru stările fundamentale, sînt aceleași atît în cazul câmpului slab cît și al câmpului puternic. Această comportare se explică prin faptul că numai pentru configurațiile menționate, numărul de electroni din orbitalele atomice distorsionate este diferit pentru cele două cazuri limită.

Pentru o definire mai precisă a noțiunilor de câmp puternic și câmp slab este necesar să se stabilească raportul în care se găsește ca mărime potențialul câmpului liganzilor, V , față de alte efecte de perturbare, și anume repulsia interelectronică și cuplarea spin-orbită.

Ținînd seama de mărimile acestor acțiuni perturbatoare, câmpul slab poate fi definit ca reprezentînd cazul în care scindarea termenilor este mică în comparație cu separările între termeni. Câmpul puternic corespunde cazului în care scindarea termenilor este mai mare decît separarea între termenii de multiplicitate diferită în ionul liber.

O astfel de situație este realizată, în general, numai în acele sisteme în care legătura metal-ligand are un caracter covalent considerabil, ceea ce este în special cazul pentru ionii metalici $4d$ și $5d$. Pentru elementele din seria $3d$, această situație poate fi realizată numai dacă ionul metalic central este într-o stare de valență înaltă.

Cazurile în care potențialul câmpului creat de liganzi și energia repulsiei interelectronice sînt de același ordin de mărime, sînt considerate ca repre-

zentînd cîmpuri de tîrie intermediară. În astfel de cazuri, termenul fundamental al combinației complexe rămîne acela de multiplicitate maximă.

Din cele indicate mai sus reiese că ordinea nivelelor energetice ale unui ion metalic într-un cîmp de simetrie dată depinde de tîria interacției cu vecinătatea sau mai precis de raportul dintre tîria acestei interacții și tîria interacției electronilor d între ei.

e. ENERGIA DE STABILIZARE ÎN CÎMP CRISTALIN

După cum s-a stabilit într-un cîmp de simetrie octaedrică grupul de orbitale t_{2g} este cu $0,4 \Delta_0$ mai jos, iar orbitalele e_g cu $0,6 \Delta_0$ mai sus (respectiv $4Dq$ și $6Dq$) față de poziția relativă a grupului de orbitale d în cîmpul de simetrie sferică.

Aceasta înseamnă că într-un cîmp de simetrie octaedrică, termenul fundamental al ionului Ti^{3+} , este situat cu $0,4 \Delta_0$ mai jos față de termenul D al ionului liber.

Cu alte cuvinte, pentru cazul unui singur electron d , valoarea $0,4 \Delta_0$ reprezintă cîștigul de energie realizat la formarea combinației complexe, ca urmare a scindării termenilor. Aceasta este energia de stabilizare în cîmp cristalin.

Combinația complexă considerată apare astfel cu $0,4 \Delta_0$ mai stabilă decît se prevedea pe baza modelului electrostatic simplu necuantic.

Efectul de stabilizare al cîmpului cristalin are un rol important în determinarea unor proprietăți ale acestor combinații.

Dacă se cunoaște parametrul de scindare $10Dq$, energia de stabilizare se poate calcula ușor, ținînd seama de faptul că fiecare electron t_{2g} stabilizează sistemul prin $-4Dq$ și fiecare electron e_g destabilizează sistemul prin $+6Dq$.

În tabela de mai jos sînt date energiile de stabilizare în cîmp cristalin pentru sistemele d^n în cîmp slab și în cîmp puternic (în paranteză este trecut numărul electronilor care trebuie împerecheați).

Tabela 6

Energii de stabilizare în cîmp cristalin pentru combinații complexe octaedrice d^n		Cîmp slab	Cîmp puternic
		$0Dq$	$0Dq$
d^0	Ca^{2+}, Sc^{3+}	0	0
d^1	Ti^{3+}, U^{4+}	4	4
d^2	Ti^{2+}, V^{3+}	8	8
d^3	V^{2+}, Cr^{3+}	12	12
d^4	Cr^{2+}, Mn^{3+}	6	16 (1)
d^5	$Mn^{2+}, Fe^{3+}, Os^{3+}$	0	20 (2)
d^6	$Fe^{2+}, Co^{3+}, Ir^{3+}$	(4)	(24) (2)
d^7	$Co^{2+}, Ni^{3+}, Rh^{3+}$	8	18 (1)
d^8	$Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Au^{3+}$	12	12
d^9	Cu^{2+}, Ag^{2+}	6	6
d^{10}	$Cu^+, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ag^+, Hg^{2+}$	0	0

Din această tabelă se poate vedea că energia de stabilizare în cîmp cristalin depinde de distribuția electronilor în cele două nivele t_{2g} și e_g adică

de natura câmpului. Puternic stabilizate sînt sistemele octaedrice d^0 , pentru care energia de stabilizare se ridică la $24 Dq$, din care trebuie să se scadă energia necesară împerecherii celor doi electroni. Dacă se ține seama de valoarea acesteia din urmă și se apreciază valoarea $10Dq$ din date spectrale se stabilește, pentru combinația $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ un câștig de energie de circa 40 kcal. Combinațiile complexe ale cromului trivalent sînt stabilizate prin $12 Dq$ atît în câmp slab cît și în câmp puternic, fără să fie necesară nici o împerechere de electroni. Folosind pentru $10Dq$ valoarea obținută din date spectrale, se ajunge pentru combinația $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ la o energie de stabilizare de 57 kcal.

Din discutarea teoriei câmpului cristalin se desprinde în mod clar ideea, că limitele de aplicabilitate ale acesteia la studiul combinațiilor complexe sînt stabilite de premisele ei fundamentale ca și de ipotezele suplimentare făcute pentru simplificarea calculelor.

Imposibilitatea de a descrie, pe baza acestei teorii, interacțiunea covalentă, limitează sfera ei de aplicabilitate la așa zisele combinații complexe „ionice”.

Există însă dovezi experimentale, care arată că și în combinațiile complexe, în care legătura poate fi considerată predominant ionică, cum este cazul combinațiilor $[\text{CoF}_6]^{3-}$ sau $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, are loc o acoperire — deși într-o măsură mică, totuși importantă — a orbitalelor metalului și ligandului.

Datele spectrale r.p.e. și r.m.n. procură o dovadă directă în acest sens. Pe această cale s-a stabilit că densitatea de spin a electronilor d are o valoare finită la atomii ligandului; cu alte cuvinte că are loc o adevărată delocalizare a acestor electroni în orbitalele ligandului.

Din datele spectrale existente pentru diferite sisteme, se pot face chiar unele aprecieri numerice referitoare la mărimea acestei contribuții. S-a apreciat astfel că timpul petrecut de un electron d în orbitalele ligandului în specii ca $[\text{MnF}_6]^{4-}$ (în MnF_2) și $[\text{IrCl}_6]^{2-}$, de exemplu, este de aproximativ 2—5% pe atom ligand. Se ajunge astfel la concluzia că orbitalele d au numai aproximativ $80 \pm 10\%$ caracter d și 10—30% caracter de orbitale ale ligandului.

Aceasta înseamnă că electronii magnetogeni ai unor astfel de sisteme se deplasează într-o orbitală moleculară, care se extinde asupra întregii molecule. Datorită acestui fapt, o descriere pe baza unei scheme de orbitale moleculare este mai aproape de realitate decît este descrierea pe baza teoriei câmpului cristalin.

4. TEORIA CÂMPULUI LIGANZILOR — T.C.L.

Van Vleck a observat că partea lucrării lui Bethe, care se referă la consecințele calitative ale efectului exercitat de vecinătatea unui cation într-o rețea cristalină — adică partea de simetrie — rămîne în întregime valabilă dacă partea de calcul se schimbă de la o tratare pur electro-

statică la o tratare care admite existența unei oarecare legături chimice între ionul metalic și vecinii lui. În acest caz, orbitalele cu care trebuie să se opereze nu vor mai fi orbitale pure ale metalului, ceea ce aduce după sine expresii mai complicate pentru energiile sistemului considerat. Cu toate acestea, dacă caracterul covalent al legăturii metal-ligand este relativ redus, energiile vor fi date practic de ecuații identice în formă celor care apar în teoria câmpului cristalin. Această teorie modificată a câmpului cristalin care admite că între ionul metalic central și vecinii lui există o oarecare interacție covalentă ca și o interacție electrostatică, este teoria câmpului liganzilor.

T.C.L. reprezintă o generalizare a teoriei câmpului cristalin. Acest lucru reiese în primul rând din faptul, că spre deosebire de teoria câmpului cristalin, în limitele căreia combinațiile complexe sînt tratate pornind de la premisa unor interacții electrostatice și de metoda legăturii de valență în care se pornește de la premisa unor legături covalente, în T.C.L., nu este necesar să se facă nici o ipoteză asupra caracterului legăturii metal-ligand. Acest lucru face din teoria câmpului liganzilor, teoria cea mai indicată pentru studiul combinațiilor complexe.

În sensul celor indicate mai sus, teoria câmpului cristalin poate fi privită ca un caz limită al T.C.L., anume cazul în care acoperirea între orbitalele atomice ale ionului metalic central și ale liganzilor a devenit zero.

Caracterul mult mai general al T.C.L. reiese de asemenea din modul în care în limitele acestei teorii se recunoaște, rolul liganzilor în interacția metal-ligand.

Dacă în teoria câmpului cristalin, singurul rol al liganzilor este de a produce un „cîmp cristalin” care determină scindarea termenilor ionului metalic central, teoria câmpului liganzilor recunoaște într-o măsură mult mai mare prezența liganzilor.

Această teorie ține seamă atît de configurația electronică a liganzilor cît și de modificările acestei configurații în urma coordinării. Spre deosebire de teoria câmpului cristalin în care atomii și grupele de atomi își păstrează individualitatea în combinația complexă, suferind numai unele perturbații, datorită interacției cu liganzii, în T.C.L. combinația complexă e considerată ca un tot unitar, în care părțile componente își pierd individualitatea. Cu alte cuvinte, din punctul de vedere al acestei teorii, unitatea structurală pentru funcția de undă este ionul complex în întregime și nu ionul central singur. Datorită dificultăților de calcul excepțional de mari, găsirea unei astfel de funcții ψ , adică rezolvarea exactă a ecuației lui Schrödinger pentru sistemul reprezentat de combinația complexă este în realitate imposibilă fără admiterea anumitor simplificări.

Dintre acestea cea mai importantă este așa-numita aproximație unielecronică, care presupune că fiecare electron se deplasează independent în cîmpul creat de ceilalți electroni și de nucleele sistemului. Funcția de undă a unei astfel de stări unielelectronice, care descrie sistemul considerat, se extinde asupra întregului sistem, devenind astfel o orbitală moleculară.

Cu alte cuvinte se ajunge la concluzia că la baza teoriei câmpului liganzilor stă ideea orbitalelor moleculare.

O simplificare considerabilă a calculelor se poate realiza de asemenea prin folosirea proprietăților de simetrie ale sistemului respectiv. Fără considerarea acestor proprietăți, efectuarea practică a calculelor devine aproape imposibilă.

Din aceste considerații generale se desprind premisele fundamentale ale T.C.L., premise care pot fi formulate în modul următor:

- T.C.L. se bazează pe metoda orbitalelor moleculare;
- pentru efectuarea calculelor se folosesc proprietățile de simetrie ale sistemului;
- în T.C.L. nu se face nici o ipoteză asupra caracterului legăturii metal-ligand.

În cele ce urmează vor fi dezvoltate acele aspecte ale T.C.L. necesare pentru determinarea structurii electronice a combinațiilor complexe și pentru interpretarea altor proprietăți generale ale acestora.

Una din premisele fundamentale ale T.C.L. stabilește că în limitele acestei teorii stările electronilor într-o combinație complexă se studiază cu ajutorul metodei orbitalelor moleculare.

Această metodă pornește de la ideea că într-un sistem poliatomic, orbitalele se extind asupra întregului sistem, ceea ce înseamnă că electronii care ocupă aceste orbitale, pot fi delocalizați peste întreaga moleculă. Cu alte cuvinte, în conformitate cu această teorie trebuie găsite orbitale, care să îndeplinească pentru molecule, aceeași funcție ca și orbitalele s , p , d etc., pentru atomi.

Teoria nu exclude fără îndoială posibilitatea unei legături localizate — care ar reprezenta un caz special al acesteia — dar localizarea legăturilor nu constituie o premisă pentru această teorie, așa cum se întâmplă în teoria legăturii de valență. O astfel de situație apare în cazul în care o orbitală atomică dată se acoperă în mod apreciabil numai cu o singură altă orbitală atomică. Perechea respectivă de orbitale atomice poate fi privită ca formînd o orbitală moleculară localizată, care cuprinde doi electroni. Această situație ar corespunde unei legături chimice în concepția obișnuită. În cazurile în care însă o orbitală atomică acoperă orbitale atomice ale mai multor atomi diferiți, se obține o orbitală moleculară (O.M.) mult mai extinsă.

Dacă se cunosc toate O.M. ale sistemului, cu ajutorul lor se pot determina proprietățile lui fundamentale. Cu alte cuvinte din punctul de vedere al acestei teorii, problema fundamentală este determinarea O.M. ale sistemului.

În cele ce urmează se va arăta în mod schematic fără dezvoltarea părții de calcul, cum ar putea fi rezolvată o astfel de problemă, în general și în cazul combinațiilor complexe, în special.

Pentru a construi funcțiile de undă ale orbitalelor moleculare, în cazul unui sistem oarecare se folosește așa-numita metodă de combinare liniară a orbitalelor atomice. Pentru aceasta se presupune că la formarea O.M. participă numai electronii exteriori, de valență, sau o parte din acești electroni. Electronii nivelelor interioare rămân în orbitalele lor atomice individuale, fiind în general, puțin afectați de formarea moleculei. Elec-

tronii dintr-o O.M. dată se găsesc cu anumită probabilitate la fiecare dintre atomii, care participă la formarea ei. Cu toate acestea când un astfel de electron se găsește în apropierea unui atom dat, mișcarea lui va fi determinată aproape în întregime de interacțiunile lui cu nucleul și electronii nivelor interioare ale acelui atom - interacțiunile cu ceilalți atomi ai moleculei mult mai îndepărtați fiind relativ neimportante. Datorită acestui fapt este de așteptat ca în vecinătatea unui atom dat, O.M. ale unui molecule să se asemene cu una din orbitalele lui atomice.

Pe baza acestor considerente se ajunge la concluzia că o O.M. se poate reprezenta sub forma unei combinații liniare a orbitalelor atomice, anume:

$$\Psi = \sum_i a_i \psi_i$$

unde ψ_i este o orbitală atomică, concentrată pe atomul i , iar a_i sînt coeficienții numerici care indică contribuția relativă a diverselor orbitale atomice la orbitala moleculară considerată.

Problema găsirii O.M. unielelectronice ale unui astfel de sistem se reduce la rezolvarea ecuației seculare a sistemului considerat, care, în general, reprezintă o ecuație algebrică de gradul n — unde n este numărul de atomi care participă la formarea O.M. — în raport cu E (energia). Pentru combinațiile complexe cu număr de coordinație patru și șase, ecuația care trebuie rezolvată pentru determinarea energiei orbitalelor moleculare reprezintă o ecuație algebrică, de gradul 5, respectiv 7 în raport cu E . După cum se știe însă rezolvarea unei ecuații algebrice de gradul n , în care $n > 4$ constituie o problemă foarte dificilă în matematica aplicată.

Cu alte cuvinte, fără ipoteze suplimentare, aplicarea metodei O.M. la combinații complexe nu este în general posibilă.

În asemenea cazuri, o simplificare considerabilă a calculului se poate realiza, folosind proprietățile de simetrie ale sistemului, mai ales dacă molecula respectivă posedă o simetrie înaltă. Fără considerarea acestor proprietăți, efectuarea calculelor ar fi practic imposibilă. În acest sens, după cum a observat Van Vleck, ipoteza despre simetria sistemului este una din ipotezele principale ale T.C.L.

Importanța mare a proprietăților de simetrie ale sistemului, în rezolvarea unor probleme de acest gen, constă în faptul că pe baza teoriei grupurilor se poate arăta cum simetria sistemului determină simetria orbitalelor moleculare, care se pot forma din orbitalele ligandului și ale ionului metalic central. Pe baza aceleiași teorii se stabilește că pentru formarea O.M. se pot combina numai orbitale de aceeași simetrie, ale ionului metalic central și ale liganzilor.

Pentru o combinație complexă octaedrică, o orbitală moleculară poate fi reprezentată de următoarea combinație liniară:

$$\Psi = a\psi_0 + \sum_{i=1}^6 a_i \psi_i \text{ sau } \Psi = a\psi_0 + b\Phi,$$

unde ψ_0 este orbitala atomică a ionului metalic central, ψ_i este orbitala atomică a ligandului i , iar Φ reprezintă orbitala moleculară a sistemului celor șase liganzi.

Pe baza celor discutate mai sus se pot indica acum etapele care trebuie considerate pentru construirea orbitalelor moleculare ale unei combinații complexe.

Aplicarea metodei orbitalelor moleculare la aceste sisteme începe prin clasificarea funcțiilor de undă ale orbitalelor atomice, în conformitate cu simetria sistemului considerat.

Se stabilește apoi care sînt orbitalele atomice ale metalului și liganzilor care participă la formarea O.M. În funcție de natura acestor orbitale atomice se pot distinge două cazuri, și anume: dacă se consideră numai interacția σ , rezultatul va fi formarea O.M. descrise ca O.M. σ , dacă se consideră interacția π , O.M. obținute în acest caz sînt descrise ca O.M. π . Datorită acestui fapt este necesar să se stabilească care funcții atomice pot servi ca funcții σ și care ca funcții π . Pentru sistemul de liganzi trebuie să se stabilească combinațiile liniare ale orbitalelor atomice, care pot participa la formarea O.M. σ și π .

Dacă fiecare orbitală atomică ψ_i a liganzilor e simetrică față de linia de legătură M—L_i, atunci orbitala moleculară a liganzilor ca și O.M. a sistemului sînt de tip σ . Dacă însă ψ_i are un plan nodal care trece prin linia de legătură, atunci atît O.M. a liganzilor cît și O.M. a combinației este de tip π .

Din combinarea liniară a orbitalelor ionului metalic central și orbitalelor moleculare ale liganzilor, de aceeași simetrie, definite mai sus, se obțin O.M. liante și antiliante ale sistemului considerat.

a. ORBITALE MOLECULARE σ

Într-o combinație complexă octaedrică, în care atomii donori al liganzilor nu au orbitale π disponibile, de exemplu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, se formează numai O.M. σ , a căror funcție de undă poate fi reprezentată prin:

$$\Psi = a\psi_0 + b\Phi$$

După cum s-a menționat, simetria unui sistem determină simetria termenilor moleculari respectivi. În felul acesta se stabilește că pentru o combinație complexă octaedrică cu liganzi identici, care aparține grupului de simetrie O_h , sînt posibile următoarele tipuri de termeni moleculari: A_{1g} , A_{1u} , A_{2g} , A_{2u} , E_g , E_u , T_{1g} , T_{1u} , T_{2g} , T_{2u} . Aceasta înseamnă că orbitalele moleculare ale unei combinații complexe octaedrice trebuie să aparțină unuia din aceste tipuri de simetrie. Pentru aceasta toți termenii din expresia O.M. trebuie să aparțină aceluiași tip de simetrie, adică atît ψ_0 cît și Φ trebuie să aibă aceleași proprietăți de simetrie, determinate de simetria orbitalei moleculare. Fiind stabilite tipurile de simetrie cărora trebuie să aparțină O.M. σ într-o combinație complexă octaedrică, se determină apoi folosind metoda teoriei grupurilor proprietățile de simetrie ale orbitalelor atomice, ale ionului metalic central și ale orbitalelor moleculare σ , ale liganzilor.

S-a arătat (p. 45) ce devin orbitalele atomice s , p , d într-un câmp de simetrie octaedrică.

Calcululele efectuate pentru determinarea combinărilor liniare ale orbitalelor atomice σ ale liganzilor care posedă simetria cerută de grupul octaedric (O_h) conduc la concluzia că aceste O.M. aparțin următoarelor tipuri de simetrie: A_{1g} , T_{1u} și E_g .

Datorită acestui fapt, orbitalele atomice ale ionului metalic central, care pot participa la formarea O.M. σ într-o combinație complexă octaedrică sînt: orbitala s (care în aceste condiții devine a_{1g}), cele trei orbitale p (t_{1u}) și orbitalele $d_{x^2-y^2}$ și d_{z^2} (e_g). Într-o combinație complexă octaedrică, orbitalele atomice d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} nu pot participa la formarea O.M. σ . ele pot participa însă la formarea O.M. π ale unei astfel de combinații;

Din fiecare pereche de funcții ψ_0 și Φ , care răspund condițiilor menționate mai sus, — se pot forma două combinații liniare independente Ψ și Ψ^* , ambele putînd servi ca O.M. ale sistemului:

$$\begin{aligned}\Psi &= a\psi_0 + b\Phi \\ \Psi^* &= a^*\psi_0^* - b^*\Phi^*\end{aligned}$$

Orbitalele moleculare reprezentate prin Ψ , numite orbitale moleculare liante, sînt mai stabile decît oricare din orbitalele atomice care se combină; orbitalele moleculare reprezentate prin Ψ^* — orbitalele moleculare anti-liante — sînt mai puțin stabile.

Cu alte cuvinte pentru o combinație complexă octaedrică de simetrie O_h se vor obține — prin combinarea orbitalelor atomice ale ionului central și a orbitalelor moleculare ale liganzilor — șase O.M. liante cu simetriile A_{1g} , E_g și T_{1u} și șase O.M. antiliante de aceeași simetrie.

Dacă într-o combinație complexă, liganzii posedă orbitale π disponibile, în sistemul respectiv este posibilă formarea O.M. π . În aceste cazuri trebuie să se țină seama de faptul că orbitalele atomice t_{2g} , rămase neliante în urma interacției σ , formează cu orbitalele moleculare ale liganzilor de aceeași simetrie, O.M. π .

Deoarece legăturile realizate prin intermediul orbitalelor π sînt de obicei mult mai slabe decît cele realizate prin intermediul orbitalelor σ , în multe cazuri aceste legături π pot fi neglijate, în schema respectivă de legătură, considerîndu-se numai interacția σ .

În aceste condiții, orbitalele π sînt tratate ca neliante.

b. CONFIGURAȚIA ELECTRONICĂ A COMBINAȚIILOR COMPLEXE

Pentru construirea unei diagrame a nivelelor de energie, pe baza căreia să fie posibilă discutarea configurației electronice a combinațiilor complexe, este necesar să se cunoască repartiția energetică relativă a O.M. Deoarece calcule complete sînt, în general, destul de greoaie, pentru rezolvarea calitativă a acestei probleme se pot folosi și cîteva considerații generale. Pentru aceasta se consideră în cele ce urmează cazul unei combinații

complexe octaedrice, de simetrie O_h , presupunînd numai legăturile σ . Pentru un ion central din prima serie tranzițională, orbitalele atomice care participă la formarea O.M. σ sînt, după cum se știe $3d$, $4s$ și $4p$, pentru care din datele spectrale se stabilește următoarea ordine energetică $3d$, $4s$, $4p$.

Datorită acestui fapt se poate prevedea că O.M. liante a_{1g} și t_{1u} formate de orbitalele atomice $4s$ și $4p$ ale ionului metalic central vor fi mai stabile decît O.M. e_g , care rezultă din orbitalele atomice $3d$. Această ordine relativă a O.M. este justificată de faptul că orbitalele atomice $4s$ și $4p$, fiind exterioare, pot interacționa mai bine cu liganzii, realizînd astfel o acoperire mai mare, în timp ce orbitalele $3d$, fiind întrucîtva ecranate, interacționează mai slab. Cu alte cuvinte este de așteptat ca dintre O.M. liante, cele mai puțin stabile să fie orbitalele e_g , iar dintre O.M. antiliante, orbitalele e_g să fie cele mai stabile.

Pe baza acestor considerații, schema indicată în figura 12 poate fi privită ca schema cea mai probabilă pentru formarea O.M. ale unei combinații complexe octaedrice.

Pentru construirea unei astfel de diagrame a nivelelor de energie, orbitalele atomice ale ionului metalic sînt trecute la stînga în ordinea crescîndă a energiei lor, iar nivelele de energie ale ligandului liber sînt indicate la dreapta schemei. Deoarece după cum s-a menționat, orbitalele t_{2g} nu participă la formarea O.M. σ , rămînînd neliante, energia lor nu se schimbă. Deși această diagramă nu se bazează pe un calcul fundamental, reprezentînd numai o schemă calitativă a nivelelor de energie ale orbitalelor moleculare, ea concordă cu datele experimentale. Poziția reciprocă a orbitalelor liante a_{1g} și t_{1u} nu este cunoscută cu siguranță, dar acest lucru nu are importanță pentru scopul urmărit. De asemenea este nesigură ordinea orbitalelor moleculare antiliante a_{1g} și t_{1u} și foarte probabil că această ordine variază de la combinație la combinație.

În ceea ce privește caracterul O.M. astfel formate se pot face următoarele aprecieri generale. Dacă orbitalele ligandului sînt mai stabile decît orbitalele ionului metalic, orbitalele moleculare liante au caracter de orbitale

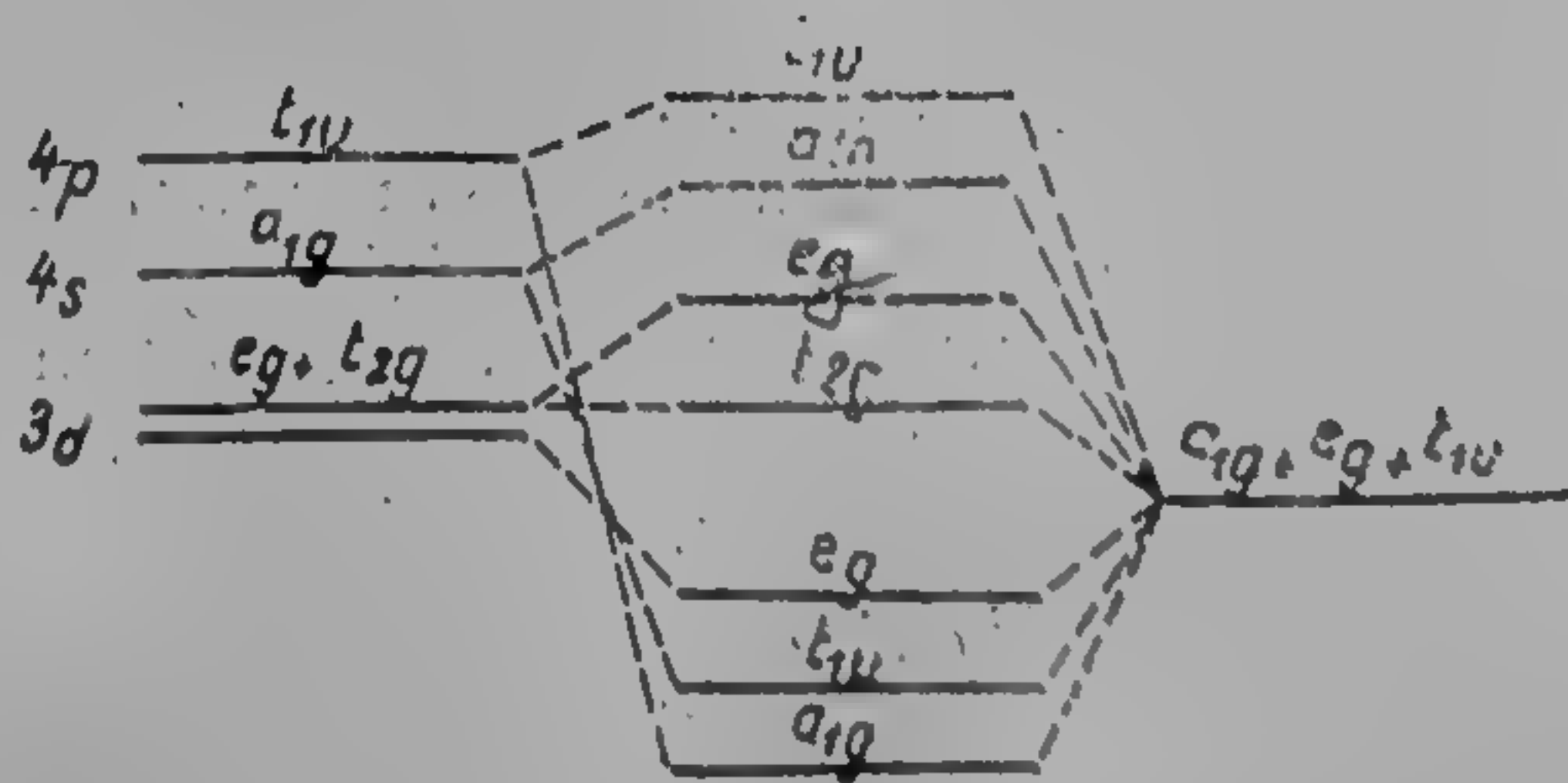


Fig. 12. Schema orbitalelor moleculare ale unei combinații complexe octaedrice.

ale ligandului, iar orbitalele moleculare antiliante au caracter de orbitale ale metalului.

Aceasta este o consecință a regulii după care cea mai mare contribuție la o orbitală moleculară revine componentei de energie mai apropiată.

Pentru determinarea configurației electronice a unei combinații complexe trebuie stabilită distribuția electronilor ionului metalic central și ai liganzilor, în orbitalele moleculare ale combinației respective.

Cei 12 electroni ai liganzilor — fiecare participând cu câte doi electroni la formarea legăturilor — vor fi distribuiți în cele șase O.M. liante, ceea ce corespunde la șase legături metal-ligand. Pentru electronii d ai ionului metalic central rămân orbitalele neliante t_{2g} ca și orbitalele moleculare antiliante.

Deoarece numărul acestor electroni este de obicei mai mic decât 10, dintre O.M. antiliante prezintă interes numai orbitalele e_g , cele mai joase (orbitalele t_{2g} și e_g^* pot conține 10 electroni).

Cu alte cuvinte se ajunge la o situație întru totul analogă celei întâlnite la tratarea combinațiilor complexe pe baza teoriei câmpului cristalin, unde același număr de electroni trebuia repartizat între orbitalele t_{2g} și e_g . Deosebirea constă numai în faptul că în timp ce în teoria câmpului cristalin aceste nivele reprezintă orbitale atomice ale ionului metalic central, în teoria câmpului liganzilor, acestea (e_g^*) reprezintă orbitale moleculare. Aceasta înseamnă că imaginea calitativă a scindării, obținută în teoria câmpului cristalin rămâne valabilă și în T.C.L.

După cum se știe, diferența de energie între orbitalele e_g și t_{2g} este reprezentată în teoria câmpului cristalin prin parametrul de scindare $10 Dq(\Delta)$. În T.C.L., mărimea $10 Dq$ trebuie să fie interpretată ca diferența de energie între nivelul t_{2g} și nivelul energetic imediat superior acestuia, adică orbitalele antiliante e_g^* . De aceea, formal, pare că acest caz nu se deosebește de modelul legăturii „ionice”. Cu toate acestea, cauzele care determină energia de separare între orbitalele t_{2g} și e_g^* , pe de o parte, t_{2g} și e_g pe de altă parte, sînt foarte diferite. Pe baza teoriei câmpului cristalin, scindarea apare ca o consecință a repulsiei electrostatice, exercitată de liganzi asupra electronilor d ai ionului central. T.O.M. atribuie această scindare într-o măsură considerabilă formării legăturii covalente. Cu cît este mai mare acoperirea orbitalelor atomice e_g , cu orbitalele corespunzătoare ale liganzilor cu atît orbitalele e_g^* vor fi mai înalte în energie. Cu alte cuvinte, în T.C.L. instabilitatea orbitalelor e_g față de orbitalele t_{2g} este atribuită caracterului antiliant al acestora, în timp ce în teoria câmpului cristalin instabilitatea acestor orbitale este atribuită unei interacții electrostatice cu liganzii, mai puțin favorabilă.

Valoarea $10 Dq$ poate fi de asemenea afectată de formarea legăturilor π . În combinațiile complexe conținînd liganzi ca CN^- — care au orbitale π disponibile, — orbitalele t_{2g} pot participa la formarea legăturilor. Aceasta înseamnă că electronii t_{2g} sînt parțial transferați la ligand, proces care conduce la scăderea energiei orbitalelor t_{2g} și în consecință la creșterea valorii parametrului de scindare ($10 Dq$).

Din cele indicate mai sus reiese că valoarea acestui parametru ($10 Dq$) este într-un mod considerabil sensibilă la modificări în starea de legătură.

Schema orbitalelor moleculare reprezentată în figura 12 este o schemă monoelectronică, obținută fără să se ia în considerare interacția dintre electroni. Luarea în considerare a acestor interacții poate conduce la situații asemănătoare celor observate la distribuția electronilor după stări monoelectronice în atomi, anume la completarea unor nivele mai ridicate, înaintea altora mai joase.

Pe baza diagramei nivelelor de energie indicată mai sus, pot fi explicate proprietățile magnetice ale combinațiilor complexe. Formarea unei combinații de tip spin-înalt sau spin-jos depinde de energia de separare între orbitalele d neliante și O.M. antiliante e_g , ca și de energia cerută pentru împerecherea spinilor, adică de raportul în care se găsesc între ele aceste două energii.

Dacă diferența de energie între orbitalele t_{2g} și O.M. antiliante e_g este mică, distribuția electronilor în cele două nivele se va face conform regulii lui Hund; dacă energia de separare este mare, electronii vor ocupa în mod preferențial orbitalele t_{2g} .

Aceste posibilități vor fi ilustrate în cele ce urmează prin câteva exemple.

Dacă $n \leq 3$ (n fiind numărul de electroni ai ionului metalic central, care trebuie repartizați în aceste nivele), toți electronii se vor găsi în orbitalele t_{2g} , configurația electronică a unui astfel de sistem va fi $(t_{2g})^n$. Pentru combinațiile complexe în care $n=4$, sînt posibile însă două configurații, și anume $(t_{2g})^3 (e_g^*)^1$ respectiv $(t_{2g})^4$. Realizarea primei configurații conduce la o creștere a energiei sistemului cu Δ ($10 Dq$), iar realizarea celei de-a doua determină o creștere a energiei sistemului cu π (energia de cuplare a doi electroni). Datorită acestui fapt, realizarea unei configurații sau a celeilalte depinde de raportul celor două mărimi Δ și π .

Dacă $\Delta < \pi$ se va realiza configurația $(t_{2g})^3 (e_g^*)^1$, iar dacă $\Delta > \pi$, configurația $(t_{2g})^4$, adică $(t_{2g} \uparrow)^3 (t_{2g} \downarrow)^1$.

În același mod se poate obține configurația electronică a unei combinații complexe în care $n=5$, pentru cele două cazuri posibile.

Prin analogie cu teoria cîmpului cristalin, cazul:

$$\Delta > \pi$$

este considerat cazul cîmpului tare, iar cazul:

$$\Delta < \pi$$

este cazul cîmpului slab.

Prin urmare pentru combinațiile complexe în care $n > 3$, configurațiile electronice, corespunzătoare celor două cazuri considerate, nu coincid. Pentru combinațiile în care se realizează un cîmp tare, spinul total este mai mic decît pentru combinațiile corespunzînd cîmpului slab.

Datorită acestui fapt, combinațiile complexe pentru care $\Delta > \pi$ se mai numesc — ca și în cazul teoriei cîmpului cristalin — combinații complexe cu spin-jos, iar cele pentru care $\Delta < \pi$, combinații complexe cu spin-înalt.

- [1] Bethe, H. *Annalen der Physik*, 3, 133, (1929).
- Bersuker, I. B. și Ablov, A. V. *Legătura chimică în combinații complexe*, Chișineu, 1962, p. 20—86
- Orgel, L. *An introduction to transition-metal chemistry. Ligand Field Theory*, London, New York, 1962, p. 18—41
- Basolo F. și Pearson, R. G. *Mechanism of inorganic reactions*, New York, London, 1958, p. 34—91.
- Cotton, F. A., *Chemical Applications of Group Theory*, New York, London Interscience Publishers, 1964, p. 183—205.
- Lewis, J. și Wilkins, R. G. *Modern Coordination Chemistry*, New York Interscience Publishers, 1964, p. 229—243.

P A R T E A A D O U A

STEREOCHIMIA COMBINAȚIILOR COMPLEXE

Stereochimia combinațiilor complexe reprezintă una din cele mai importante probleme ale acestor combinații. În capitolul referitor la legătura chimică în combinații complexe s-a arătat contribuția diverselor metode teoretice, la determinarea stereochemiei lor. Cu toate acestea, problema stereochemiei acestor combinații nu poate fi considerată încă complet rezolvată, pe baza teoriilor electronice cuantice.

Datele experimentale existente indică o varietate destul de mare de structuri. Astfel pentru combinațiile complexe cu număr de coordinație doi s-a stabilit o structură liniară, pentru combinațiile cu număr de coordinație patru s-a stabilit o structură plan-pătrată sau tetraedrică, pentru numărul de coordinație cinci o structură bipiramidă trigonală sau prismă pătrată, pentru numărul de coordinație șase o structură octaedrică, iar pentru numărul de coordinație opt o structură antiprismă pătrată sau dodecaedru.

Cu toată această varietate de numere de coordinație și în consecință de structuri, frecvența relativă cea mai mare revine combinațiilor complexe cu numere de coordinație patru și șase.

Este de asemenea important de menționat că în funcție de condițiile de obținere și de natura liganzilor, un ion metalic dat poate forma combinații complexe cu diferite geometrii. Un exemplu în acest sens este ionul de nichel bivalent pentru care au fost caracterizate combinații complexe octaedrice, pentacoordinate ca și un număr mare de combinații cu număr de coordinație patru, tetraedrice sau plan-pătrate.

242 PR. / Dintre multiplele aspecte ale stereochemiei combinațiilor complexe, se va discuta în cele ce urmează, problema devierii simetriei unei astfel de combinații de la simetria prevăzută teoretic, unele particularități ale combinațiilor complexe cu stereochemii mai puțin obișnuite, problema echilibrelor configuraționale întâlnite la combinațiile complexe tetracoordinate și izomeria combinațiilor complexe.

Stereochimia combinațiilor complexe reprezintă una din cele mai importante probleme ale acestor combinații. În capitolul referitor la legătura chimică în combinații complexe s-a arătat contribuția diverselor metode teoretice, la determinarea stereochemiei lor. Cu toate acestea, problema stereochemiei acestor combinații nu poate fi considerată încă complet rezolvată, pe baza teoriilor electronice cuantice.

Datele experimentale existente indică o varietate destul de mare de structuri. Astfel pentru combinațiile complexe cu număr de coordinație doi s-a stabilit o structură liniară, pentru combinațiile cu număr de coordinație patru s-a stabilit o structură plan-pătrată sau tetraedrică, pentru numărul de coordinație cinci o structură bipiramidă trigonală sau prismă pătrată, pentru numărul de coordinație șase o structură octaedrică, iar pentru numărul de coordinație opt o structură antiprismă pătrată sau dodecaedru.

Cu toată această varietate de numere de coordinație și în consecință de structuri, frecvența relativă cea mai mare revine combinațiilor complexe cu numere de coordinație patru și șase.

Este de asemenea important de menționat că în funcție de condițiile de obținere și de natura liganzilor, un ion metalic dat poate forma combinații complexe cu diferite geometrii. Un exemplu în acest sens este ionul de nichel bivalent pentru care au fost caracterizate combinații complexe octaedrice, pentacoordinate ca și un număr mare de combinații cu număr de coordinație patru, tetraedrice sau plan-pătrate.

Dintre multiplele aspecte ale stereochemiei combinațiilor complexe se va discuta în cele ce urmează, problema devierii simetriei unei astfel de combinații de la simetria prevăzută teoretic, unele particularități ale combinațiilor complexe cu stereochemii mai puțin obișnuite, problema echilibrelor configuraționale întâlnite la combinațiile complexe tetracoordinate și izomeria combinațiilor complexe.

ASIMETRIA INTERNĂ (Efectul Jahn-Teller)

Simetria combinațiilor complexe este o proprietate generală a acestora, independentă de natura părților lor componente și de caracterul legăturii metal-ligand.

Datorită acestui fapt, studiul simetriei combinațiilor complexe se poate face folosind metodele teoriei grupurilor.

În capitolele anterioare s-a stabilit că simetria unei combinații complexe are un rol important la determinarea altor proprietăți fundamentale ale acesteia și constituie una din premisele principale ale metodelor teoretice folosite în studiul acestor combinații.

Fără să se descrie metodele folosite pentru determinarea acestei proprietăți, în cele ce urmează se va discuta problema devierii simetriei combinațiilor complexe de la simetria prevăzută teoretic și consecințele stereo-chimice ale acestei devieri.

Pînă acum s-a presupus că numărului de coordinație șase îi corespunde un aranjament octaedric regulat al liganzilor. Cu toate acestea, pentru anumite configurații d^n ale ionului metalic central, acest lucru nu mai este valabil.

Cu alte cuvinte, pentru a putea stabili în mod riguros stereochemia unei combinații complexe, nu este suficient să se cunoască configurația electronică a ionului metalic central, numărul lui de coordinație, natura câmpului creat de liganzi — slab sau puternic — ci trebuie să se cunoască de asemenea, posibilitatea devierii de la simetria prevăzută teoretic pentru combinația considerată și dacă este posibil, să se cunoască mărimea absolută a acesteia.

Devierile de la simetria prevăzută pentru o combinație complexă de un anumit număr de coordinație pot să apară ca urmare a diversității liganzilor coordinați în jurul ionului metalic central, datorită efectului vecinătății chimice asupra dispoziției liganzilor în cristal, sau în sfîrșit datorită asimetriei câmpului ionului central.

Acest ultim fenomen, cunoscut sub denumirea de asimetrie internă sau efect Jahn-Teller, explică — după cum se va arăta în cele ce urmează — de

ce unele combinații complexe nu prezintă simetria maximă posibilă, chiar dacă toți liganzii sînt identici.

Trebuie menționat că nu toate acțiunile care produc distorsiuni de la structura cu simetrie maximă au fost explicate în mod satisfăcător. Pe lîngă aceasta dacă o moleculă prezintă distorsiune datorită unui efect Jahn-Teller, și dacă o astfel de distorsiune este stabilită, de exemplu, prin măsurători de raze X nu se poate afirma cu siguranță că deformarea observată nu este datorită și altor efecte. Cu toate acestea, pentru combinațiile complexe cu liganzi identici, în soluție distorsiunea nu poate fi atribuită decît asimetriei interne.

În cele ce urmează se va discuta — în mod calitativ —, teoria fenomenului de asimetrie internă, adică se va arăta de ce unele configurații d^n ale ionului metalic central conduc la devieri de la configurația octaedrică sau tetraedrică regulată. Acest fenomen își găsește o fundamentare în teorema cu același nume Jahn-Teller, după care un sistem poliatomic neliniar, într-o stare electronică degenerată orbital, este nestabil. Un astfel de sistem va suferi o distorsiune care conduce la o simetrie mai scăzută și la scindarea stării degenerate.

Din această teoremă se desprinde ca o regulă generală faptul că ionii metalelor tranziționale ale căror stări fundamentale sînt degenerate orbital, formează combinații complexe cu simetrie mai scăzută decît cea prevăzută teoretic. De exemplu, în locul combinațiilor cu simetrie octaedrică se formează combinații cu simetrie tetragonală sau rombică. Cu alte cuvinte astfel de sisteme prezintă o instabilitate configurațională Jahn-Teller.

Această teoremă are o mare importanță practică pentru înțelegerea structurii unor combinații complexe ale ionilor metalelor tranziționale.

Considerațiile teoretice ca și dovezile experimentale care vor fi prezentate în cele ce urmează vor ilustra acest lucru, stabilind că efectul Jahn-Teller care rezultă din degenerarea orbitalelor octaedrice e_g (mai puțin t_{2g}) reprezintă în unele cazuri, un factor important în stereochemia combinațiilor complexe.

Pentru aprecierea consecințelor stereochemice ale acestui efect vor fi considerate combinațiile complexe octaedrice, plan-pătrate și tetraedrice.

X 1. COMBINAȚII COMPLEXE OCTAEDRICE

Combinațiile complexe cu structură hexacoordinată în care ionul metalic central are una din configurațiile d^0 , d^5 , d^{10} , adică nivelul d exterior jumătate sau complet ocupat, nu manifestă nici o tendință pentru distorsiune.

Aceasta se explică prin faptul că datorită simetriei electrice sferice a nivelelor electronice considerate, un ligand va suferi aceeași interacție electrostatică independent de poziția lui. Cu alte cuvinte în astfel de sisteme poziția unui ligand nu este influențată de electronii d .

Spre deosebire de configurațiile menționate mai sus, ionii metalici centrali, cu nivelul electronic d incomplet ocupat, care nu mai posedă simetrie sferică, pot conduce în unele cazuri la configurații distorsionate.

Deoarece combinațiile complexe ale cuprului bivalent sînt cele mai studiate, din acest punct de vedere, în cele ce urmează se va considera în primul rînd cazul configurației d^9 .

După cum se știe, într-un cîmp de simetrie octaedrică, realizat de exemplu într-o combinație complexă de tipul $[\text{CuA}_6]^{2+}$, termenul fundamental 2D al ionului Cu^{2+} se scindează în doi termeni, și anume $^2T_{2g}$ și 2E_g , fundamental fiind termenul 2E_g .

Configurația $(t_{2g})^6(e_g)^3$ a ionului Cu^{2+} , într-un astfel de cîmp corespunde unei stări fundamentale dublu degenerate. Această degenerare rezultă din faptul că sînt posibile două atribuiri ale electronilor e_g , și anume: $(d_{z^2})^2(d_{x^2-y^2})^1$ și $(d_{z^2})^1(d_{x^2-y^2})^2$.

În cazul în care golul în nivelul e_g se găsește în orbitala d_{z^2} , cei doi liganzi situați de-a lungul axei z sînt mai puternic atrași de ionul metalic central, decît cei situați în planul xy . Consecința acestei atracții nesimetrice este o distanță internucleară de echilibru mai mică de-a lungul axei z , decît în planul xy , adică formarea a două legături mai scurte cu liganzii situați în direcția axei z și patru legături mai lungi, cu liganzii din planul xy . Acest lucru este echivalent cu a spune că într-un astfel de sistem, sarcina nucleară a ionului central este mult mai bine protejată în direcțiile x și y (adică în planul xy) decît de-a lungul axei z . Totul se întîmplă ca și cum de-a lungul axei z , ionul metalic central manifestă o electronegativitate mai mare decît în planul xy , cu alte cuvinte că electronegativitatea ionului central prezintă o variație anizotropă.

Dacă golul se găsește în orbitala $d_{x^2-y^2}$, situația este inversă, adică se realizează un octaedru cu patru legături mai scurte (în planul xy) și două legături mai lungi de-a lungul axei z .

Din cele de mai sus rezultă că pentru combinațiile complexe hexacoordinate în care ionul metalic central are configurația d^9 , dispoziția octaedrică regulată a liganzilor nu mai corespunde energiei minime a sistemului. În ambele cazuri considerate mai sus, — care reprezintă de fapt primul un octaedru scurtat (turtit) pe o diagonală, al doilea un octaedru alungit de-a lungul unei diagonale — se realizează o simetrie tetragonală.

Cele discutate mai sus pot fi reprezentate schematic folosind diagrama nivelelor de energie ale ionului central cu configurația d^9 într-un cîmp de simetrie octaedrică (fig. 13):

După cum se vede și din figură o configurație cu patru legături scurte în planul xy și două legături lungi de-a lungul axei z conduce la stabilizarea orbitalei d_{z^2} și la destabilizarea orbitalei $d_{x^2-y^2}$. Într-o primă aproximație, stabilizarea unei orbitale este egală cu destabilizarea celeilalte. Ținînd seama de acest lucru se poate aprecia cîștigul de energie orbitală realizat prin distorsiune. Pentru cazul considerat al unei combinații complexe octaedrice, în care ionul metalic central are configurația d^9 , energia orbi-

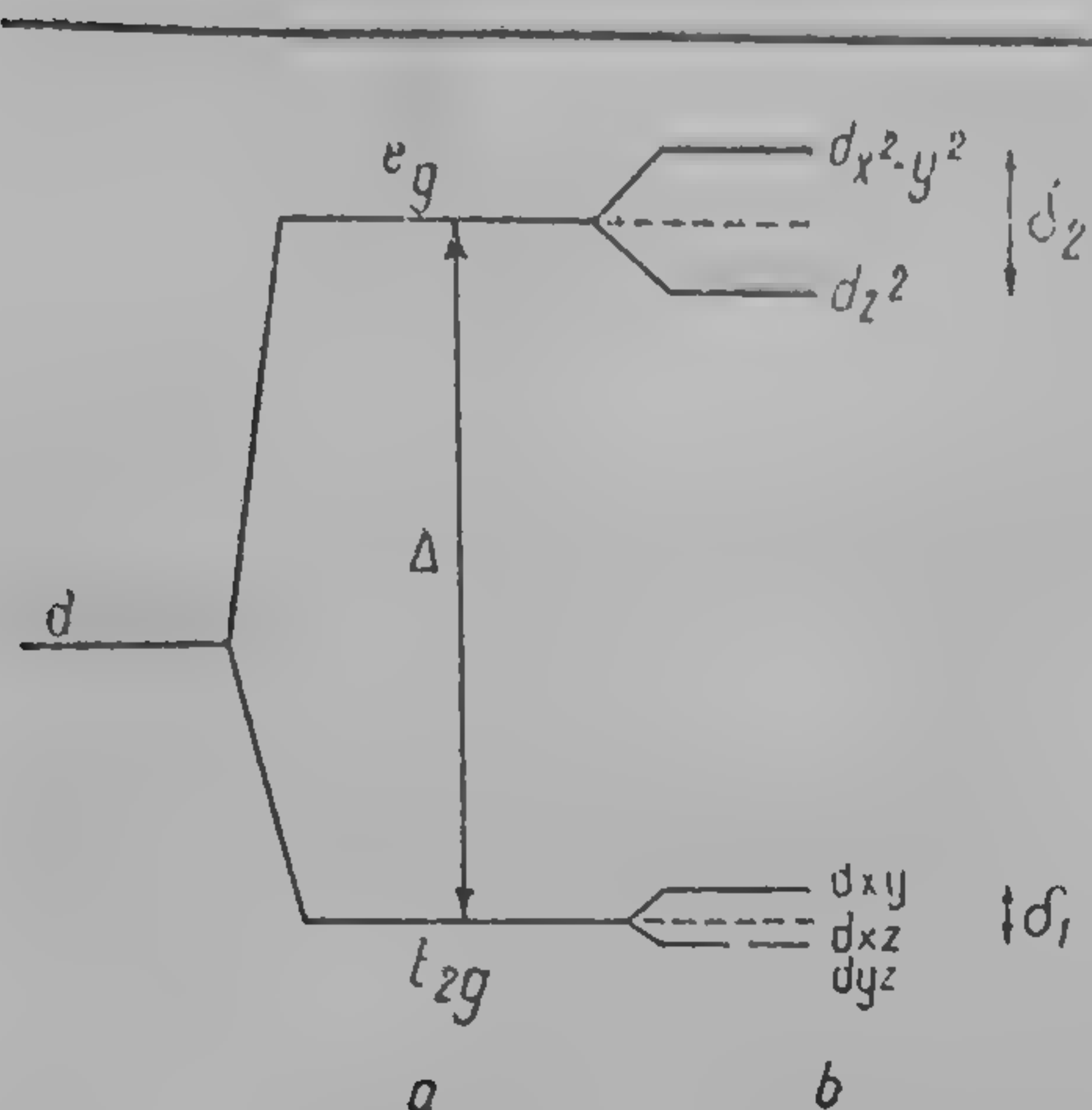


Fig. 13. Scindarea nivelelor energetice d :
(a) într-un câmp octaedric regulat; (b) într-un câmp octaedric distorsionat — care conduce la patru legături scurte în planul xy și două legături lungi, de-a lungul axei z .

tală a stării fundamentale — apreciată în modul cunoscut — este $-\frac{3}{5}\Delta$ în timp ce energia stării fundamentale a aceluiași ion într-un câmp octaedric deformat în sensul menționat mai sus este mai mică, și anume $-\frac{3}{5}\Delta - \frac{1}{2}\delta_2$. Cu alte cuvinte, în aceste condiții se realizează un câștig de energie de $1/2\delta_2$.

Pe baza aceleiași diagrame a nivelelor de energie (fig. 13) se poate explica și comportarea ionilor metalici centrali cu alte configurații d^n , într-un câmp de simetrie octaedrică.

Absența distorsiunii în sistemele în care nivelul electronic d exterior este jumătate sau complet ocupat (configurațiile d^5 și d^{10}), menționată mai sus devine acum evidentă.

Starea cea mai stabilă a unui sistem e_g^2 corespunde configurației în care cei doi electroni au spini paraleli, adică unul ocupă orbitala $d_{x^2-y^2}$, iar celălalt orbitala d_{z^2} . În aceste condiții se realizează aceeași protejare de-a lungul celor trei axe și prin urmare o astfel de configurație nu conduce la distorsiune.

Altfel spus, unul din electronii e_g va fi stabilizat prin distorsiune printr-o cantitate de $1/2\delta_2$, iar celălalt va fi destabilizat prin aceeași cantitate.

În aproximația folosită pentru aceste aprecieri — neglijarea interacției spin-orbită — se poate prevedea absența distorsiunii pentru configurațiile d^3 , d^5 și d^8 spin-înalt și d^0 spin-jos.

Distorsiuni asemănătoare celei observate pentru configurația d^9 se prevăd de asemenea pentru configurația d^4 spin-înalt ca și pentru configurația d^7 spin-jos adică pentru:

$d^4 (t_{2g})^3 (e_g)^1$	Cr ²⁺ , Mn ³⁺ spin-înalt
$d^7 (t_{2g})^6 (e_g)^1$	Co ²⁺ , Ni ³⁺ spin-jos
$d^9 (t_{2g})^6 (e_g)^3$	Cu ²⁺ , Ag ²⁺

Distorsiuni de la configurația octaedrică regulată a liganzilor pot să apară și datorită degenerării orbitalelor t_{2g} .

Ca și în cazul discutat mai sus, configurațiile în care nivelul t_{2g} este jumătate sau complet ocupat, nu conduc la distorsiuni. Într-un ion central cu configurația d^3 sau d^6 , spin-jos, fiecare orbitală t_{2g} conține unu, respectiv doi electroni. Într-o înconjurare octaedrică, fiecare din cei șase liganzi este situat aproape de două din aceste orbitale, astfel încât toți vor suferi aceeași repulsie. Datorită acestui fapt, pentru astfel de sisteme nu se prevede și practic nu se observă nici o distorsiune, de la structura octaedrică.

Configurațiile pentru care se pot prevedea distorsiuni de la structura octaedrică regulată, sînt acelea care corespund unei ocupări incomplete a orbitalelor t_{2g} , și anume:

configurațiile spin-înalt $d^1: (t_{2g})^1$, $d^2: (t_{2g})^2$, $d^6: (t_{2g})^4(e_g)^2$, $d^7: (t_{2g})^5(e_g)^2$
 configurațiile spin-jos $d^4: (t_{2g})^4$ și $d^5: (t_{2g})^5$

Distorsiunile care pot să apară în astfel de sisteme, pot fi ilustrate, considerînd cazul cel mai simplu al unei combinații complexe hexacoordinate, în care ionul metalic central are configurația d^1 , de exemplu $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Dacă electronul este situat în orbitala d_{xy} , care este mai aproape de liganzii din planul xy , este de așteptat ca acești liganzi să fie îndepărtați de ionul metalic. În acest caz se realizează o structură octaedrică deformată tetragonal, cu două legături metal-ligand mai scurte și patru mai lungi. Același rezultat se obține și dacă electronul se găsește în orbitala d_{xz} sau d_{yz} . Prin urmare spre deosebire de exemplul considerat mai sus al configurației d^9 , în acest caz, octaedrul distorsionat tetragonal poate fi numai turtit de-a lungul unei diagonale.

Pe baza diagramei nivelelor de energie acest lucru poate fi explicat în felul următor. Un aranjament cu patru legături scurte în planul xy și două legături lungi de-a lungul axei z conduce la diagrama nivelelor de energie indicată în figura 13. Pentru configurațiile d^1 și d^4 stabilizarea generată de această distorsiune este $1/3\delta_1$. Deoarece distorsiunea inversă conduce la o stabilizare de două ori mai mare ($2/3\delta_1$) se poate prevedea că ionii metalici cu configurațiile $(t_{2g})^1$ și $(t_{2g})^4$ vor prefera configurația corespunzătoare unui octaedru cu două legături mai scurte și patru legături mai lungi. Pentru configurațiile $(t_{2g})^2$ sau $(t_{2g})^5$ structura preferată este cea indicată în figura 13, deoarece aceasta conduce la o scădere a energiei orbitale cu $2/3\delta_1$, în timp ce distorsiunea inversă conduce la o scădere a acestei energii numai cu $1/3\delta_1$.

Distorsiunea generată de ocuparea nesimetrică a orbitalelor t_{2g} , este mult mai mică decît aceea datorită degenerării orbitalelor e_g . Relația între cele două mărimi δ_1 și δ_2 , și anume $\delta_1 \ll \delta_2$, poate fi interpretată atît pe baza T.C.C., cît și a T.C.I.

În limitele primei teorii se pleacă de la faptul că orbitalele e_g sînt orientate direct către liganzi, în timp ce orbitalele t_{2g} sînt orientate în direcții situate între liganzi. Aceasta înseamnă că prezența unui electron în una din orbitalele e_g va determina o diferență mult mai mare în distanțele metal-ligand, decît ocuparea neuniformă a orbitalelor t_{2g} .

Pe baza teoriei C.L. relația menționată mai sus se poate interpreta în modul următor. Orbitalele e_g sînt σ antiliante, astfel încît o modificare în ocuparea lor cu electroni va afecta puternic tăria legăturii metal-ligand. Datorită caracterului neliant al orbitalelor t_{2g} , modificări în ocuparea acestor orbitale vor influența într-o măsură mult mai mică tăria legăturii metal-ligand.

De fapt nu există nici o dovadă experimentală pentru o distorsiune tetragonală în sisteme d^1 sau d^2 . Singurul exemplu al unei distorsiuni apreciable de la simetria octaedrică care poate fi interpretat ca o consecință a degenerării orbitalelor t_{2g} este acela observat pentru combinația FeF_2 care prezintă structura rutilului. În această combinație, ionul Fe^{2+} este înconjurat de patru ioni F^- la $2,12 \text{ \AA}$ și de doi la $1,99 \text{ \AA}$, adică tocmai ceea ce ar fi de așteptat pe baza celor indicate mai sus, pentru configurația spin-înalt d^6 . $(t_{2g})^4(e_g)^2$ a ionului Fe^{2+} .

Exemplele considerate mai sus reprezintă cele mai simple cazuri de distorsiune de la simetria octaedrică regulată. Pe lîngă acestea sînt posibile de asemenea distorsiuni mult mai complicate, în care, de exemplu, electronul e_g impar să fie situat nu într-una din orbitalele $d_{x^2-y^2}$ sau d_{z^2} , ci într-o orbitală care reprezintă o combinaire liniară a acestora.

Este interesant de menționat faptul că pentru anumite configurații cu nivelul electronic d parțial ocupat se poate prevedea teoretic — în modul indicat mai sus — că o configurație octaedrică regulată este în mod necesar nestabilă, dar este foarte dificil de a prevedea care din distorsiunile posibile pentru configurația considerată ar conduce la cea mai mare stabilizare.

Rezultatele obținute pentru combinațiile de cupru bivalent — cele mai studiate din acest punct de vedere — au condus la concluzia că în toate cazurile studiate, cu excepția combinației K_2CuF_4 , se realizează configurații cu patru legături scurte coplanare, în timp ce în această combinație se observă două legături scurte și patru lungi.

Distorsiuni de același tip, care conduc la formarea a patru legături scurte și două lungi, au fost observate și în combinațiile altor elemente ca Mn^{3+} , Cr^{2+} , Ni^{3+} .

2. COMBINAȚII COMPLEXE PLAN-PĂTRATE

Combinațiile complexe cu structură plan-pătrată pot fi privite nu ca un tip special de coordinare, ci ca reprezentînd cazul limită al distorsiunii obișnuite de la simetria octaedrică, cînd cei doi liganzi situați la o distanță mai mare sînt îndepărtați complet.

Într-un câmp de simetrie octaedrică, configurația electronică cea mai stabilă a unui ion d^3 , $(t_{2g})^3(e_g)^0$, corespunde stării în care spinii celor doi electroni e_g sînt paraleli (stare triplet), adică $(t_{2g})^3(d_{z^2})^1(d_{x^2-y^2})^1$, pentru care după cum se știe distribuția octaedrică regulată a liganzilor reprezintă aranjarea stabilă.

Pentru ionii cu configurația d^3 sînt posibile încă două stări, și anume acelea în care cei doi electroni e_g se găsesc într-o singură orbitală cu spinii antiparaleli. Configurațiile corespunzătoare acestor stări fiind $(t_{2g})^3(d_{z^2})^2$ și $(t_{2g})^3(d_{x^2-y^2})^2$. Din cauza repulsiei coulombiene crescute între electroni și a unei energii de schimb mai puțin favorabilă, într-un câmp octaedric regulat, starea singlet este mai puțin stabilă, decît starea triplet.

Dacă configurația octaedrică regulată este însă distorsionată astfel încît să formeze patru legături scurte și două legături lungi, se poate arăta prin calcul că energiile corespunzătoare stărilor singlet și triplet ale configurației $(t_{2g})^3(e_g)^2$ depind de gradul de distorsiune de la simetria octaedrică regulată. Astfel în timp ce, în prima aproximație, energia stării triplet rămîne neschimbată, starea singlet se scindează în două componente, una mai stabilă cealaltă mai puțin stabilă (fig. 14). Dacă distorsiunea este suficient de mare, componenta mai joasă a stării singlet poate deveni mult mai stabilă decît starea triplet și prin urmare poate deveni starea fundamentală a sistemului. Aceasta înseamnă că sistemul a trecut de la o configurație spin-înalt la o configurație spin-jos. O astfel de trecere poate avea loc numai atunci cînd cîștigul de energie realizat prin distorsiune depășește diferența în energia de schimb între starea cu spini paraleli și starea singlet cea mai joasă. Așa se explică formarea combinațiilor complexe plan-pătrate, în care ionul metalic central are configurația d^8 , combinații în mod invariabil diamagnetice. Dacă se compară distorsiunea combinațiilor complexe, în care ionul metalic central are configurația d^9 și d^8 , considerate mai sus, se constată că în primul caz prin distorsiune, este stabilizată starea fundamentală a sistemului, deoarece în acest caz este posibilă orice mărime a distorsiunii. Pentru ca în sistemele d^8 structura distorsionată să devină structura stabilă, este necesar să se compenseze o anumită energie, pierdută prin energia de schimb.

Datorită acestui fapt, în sistemele d^8 pot să apară distorsiuni numai dacă nivelul superior cu spini împerecheați poate fi coborît sub energia nivelului corespunzător configurației octaedrice nedistorsionate. Cu alte cuvinte pentru astfel de sisteme nu se pot prevedea distorsiuni mici.

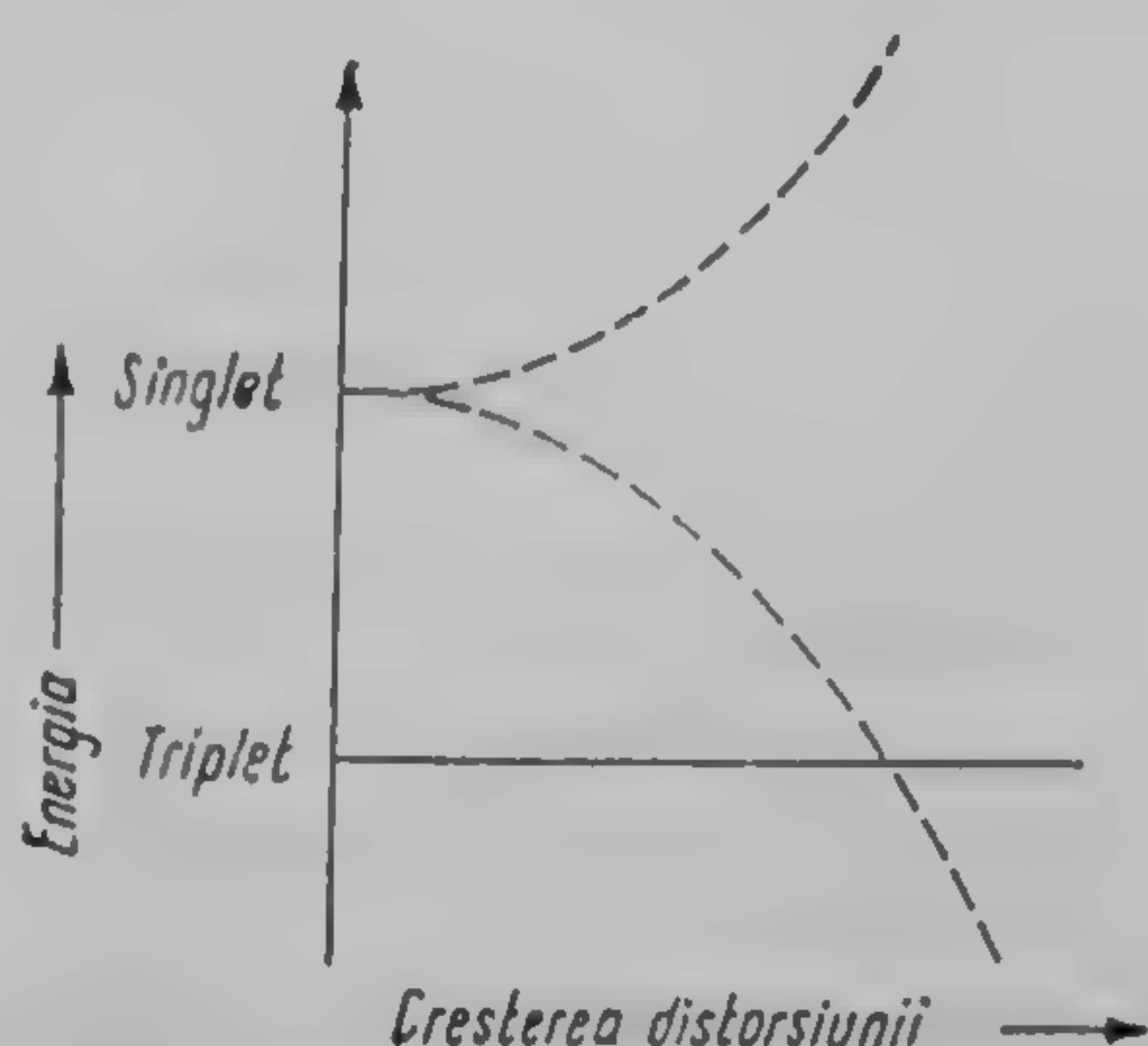


Fig. 14. Reprezentarea schematică a energiei stărilor $(t_{2g})^3(e_g)^2$.

3. COMBINAȚII COMPLEXE TETRAEDRICE

Distorsiunile care apar în combinațiile complexe cu structură tetraedrică sînt relativ neimportante în comparație cu cele discutate mai sus.

Deoarece într-o înconjurare tetraedrică orbitalele t_2 interacționează mai puternic cu liganzii decît orbitalele e , degenerarea acestor orbitale poate determina distorsiuni mai mari de la simetria tetraedrică regulată. Aceste distorsiuni pot fi anticipate pentru configurațiile $(e)^2(t_2)^1$, $(e)^2(t_2)^2$, $(e)^4(t_2)^4$ și $(e)^4(t_2)^5$.

Pentru combinațiile complexe în care ionul metalic central are una din configurațiile indicate mai sus, sînt posibile două tipuri de distorsiuni, și anume una pentru configurațiile d^3 și d^8 și alta pentru configurațiile d^4 și d^9 . În mod intuitiv, distorsiunile care apar în astfel de sisteme, pot fi înțelese prin considerarea efectelor produse de un electron d suplimentar (configurațiile d^3 și d^8) sau de un gol d (configurațiile d^4 și d^9) în grupa de orbitale t_2 jumătate sau complet ocupate. Un electron suplimentar va determina respingerea liganzilor și astfel va conduce la alungirea tetraedru-
lui, în timp ce un „gol” pozitiv atrage liganzii și conduce astfel la turtirea tetraedrului.

Un „gol” în orbitala d_{xy} , de exemplu, conduce la turtirea tetraedrului, care la limită devine un pătrat în planul xy .

Dimpotrivă, un electron într-o orbitală de același gen conduce la alungirea tetraedrului — adică practic la turtirea lui în altă direcție — distorsiune care la limită conduce de asemenea la un pătrat, dar în alt plan.

O distorsiune de la simetria tetraedrică s-a stabilit experimental pentru combinația $\text{Cs}_2[\text{CuCl}_4]$, în care ionul complex $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ are o configurație de tetraedru turtit, în modul prevăzut teoretic.

Pe lîngă cazurile simple de asimetrie internă, considerate mai sus, sînt de asemenea posibile și tipuri mai complexe de distorsiuni de la simetria prevăzută pentru o combinație complexă dată.

În general, în cazurile în care deformarea este mică, aceasta nu poate fi practic observată, iar combinația complexă respectivă poate fi considerată ca avînd o configurație regulată. Din această cauză pentru a stabili într-un mod mai riguros contribuția asimetriei interne la stereochimia combinațiilor complexe este necesară o apreciere cantitativă a acestui efect.

În acest scop, folosind, în cazul combinațiilor complexe hexacoordinate spin-înalt, aproximația teoriei cîmpului cristalin, iar în cazul combinațiilor complexe de tip spin-jos, teoria cîmpului liganzilor, Bersucker (1) propune o schemă de calcul a acestei mărimi. Rezultatele astfel obținute sînt concordante cu cele obținute în modul indicat mai sus.

După mărimea asimetriei pe care o determină într-o combinație complexă de tip spin-jos, configurațiile electronice pot fi aranjate în următoarea serie:

$$d^7, d^9 > d^1, d^5 > d^2, d^4 > d^3, d^6, d^8, d^{10} = 0$$

O serie analogă a fost obținută și pentru combinațiile complexe spin-înalt.

$$d^4, d^9 > d^1, d^6 > d^2, d^7 > d^3, d^5, d^8, d^{10} = 0$$

- [1] Bersucker, I. B. DAN, 132, 1587; 1960; J.S.H. 2, 350. 1961; J S H 2, 734, 1961.
Dunitz, Y. D. și Orgel, L. *Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Vol. 2, Academic Press Inc., New York, 1960, p. 15-33.

COMBINAȚII COMPLEXE PENTACOORDINATE

1. INTRODUCERE

Una din particularitățile cele mai interesante în dezvoltarea chimiei coordinative o constituie cercetarea structurilor neobișnuite pe care le prezintă combinațiile complexe, formate cu liganzi polidentati. Pe lângă alte tipuri de combinații complexe, folosirea acestor liganzi a permis prepararea și caracterizarea unui număr considerabil de combinații complexe pentacoordinate ale elementelor tranziționale $3d$ și în special ale nichelului și cobaltului bivalent. Cercetările efectuate în ultima vreme, în acest domeniu, par să arate că astfel de combinații sînt mai frecvent decît se credea.

În afară de combinațiile care au putut fi caracterizate și studiate prin metodele folosite în mod frecvent în determinarea structurii, combinațiile complexe pentacoordinate prezintă importanță și datorită faptului că apar foarte frecvent ca intermediari în reacțiile de substituție ale combinațiilor complexe. O stare de tranziție pentacoordinată poate fi prevăzută pentru reacțiile bimoleculare ale combinațiilor tetracoordinate, ca și pentru reacțiile unimoleculare ale combinațiilor hexacoordinate.

În cele ce urmează se vor discuta cîteva aspecte ale chimiei combinațiilor complexe pentacoordinate, insistîndu-se în special asupra tipurilor de liganzi care generează această coordinație, asupra structurii acestor combinații și final se vor descrie cîteva tipuri de combinații complexe pentacoordinate.

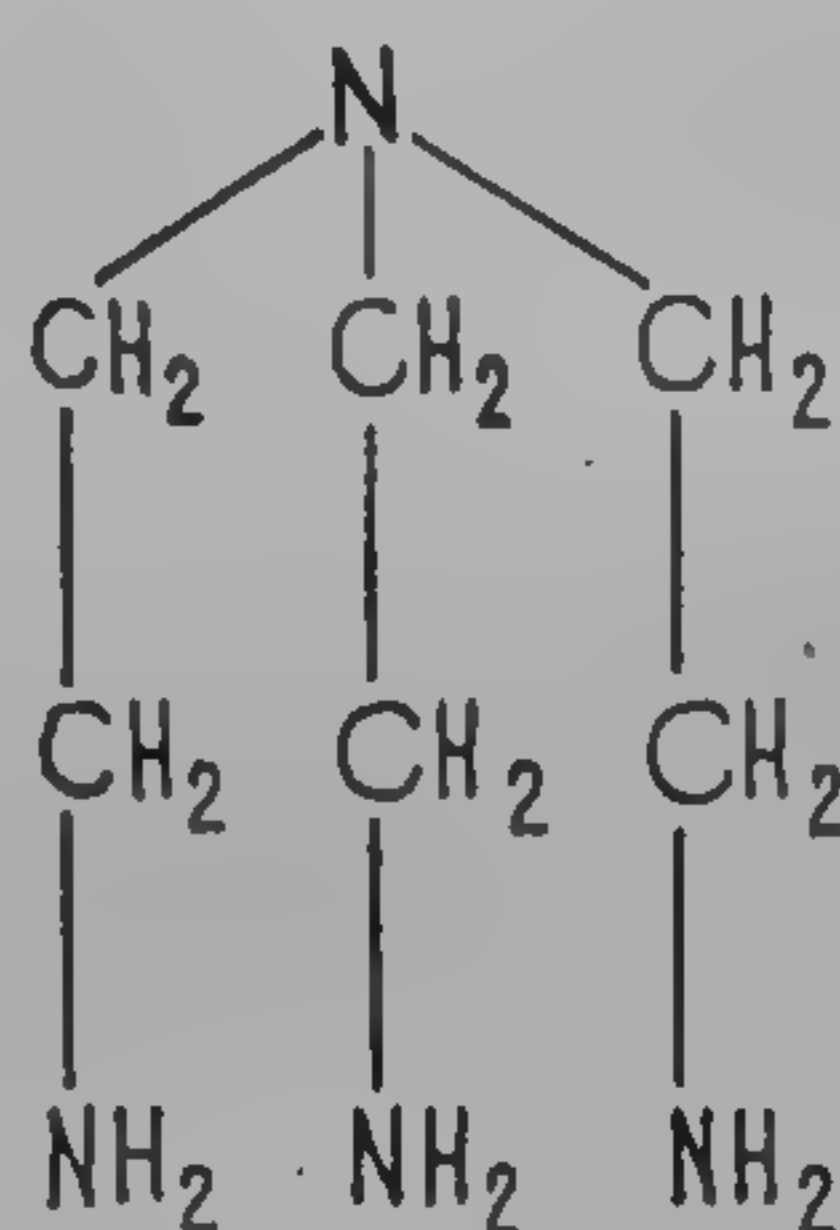
Caracteristicile ligandului care par să aibă o contribuție hotărîtoare în realizarea unei configurații pentacoordinate sînt cerințele sterice ale acestuia și natura atomilor donori.

Geometria moleculei unui ligand polidentat limitează într-o măsură considerabilă posibilitățile stereochemice ale unei combinații complexe. Astfel, modelele moleculare arată că un ligand tetradentat, ramificat la un atom donor — adică conținînd trei atomi donori legați la atomul donor central prin punți — de exemplu, trimetilenice sau etilenice, — poate funcționa numai ca ligand tetradentat tetraedric.

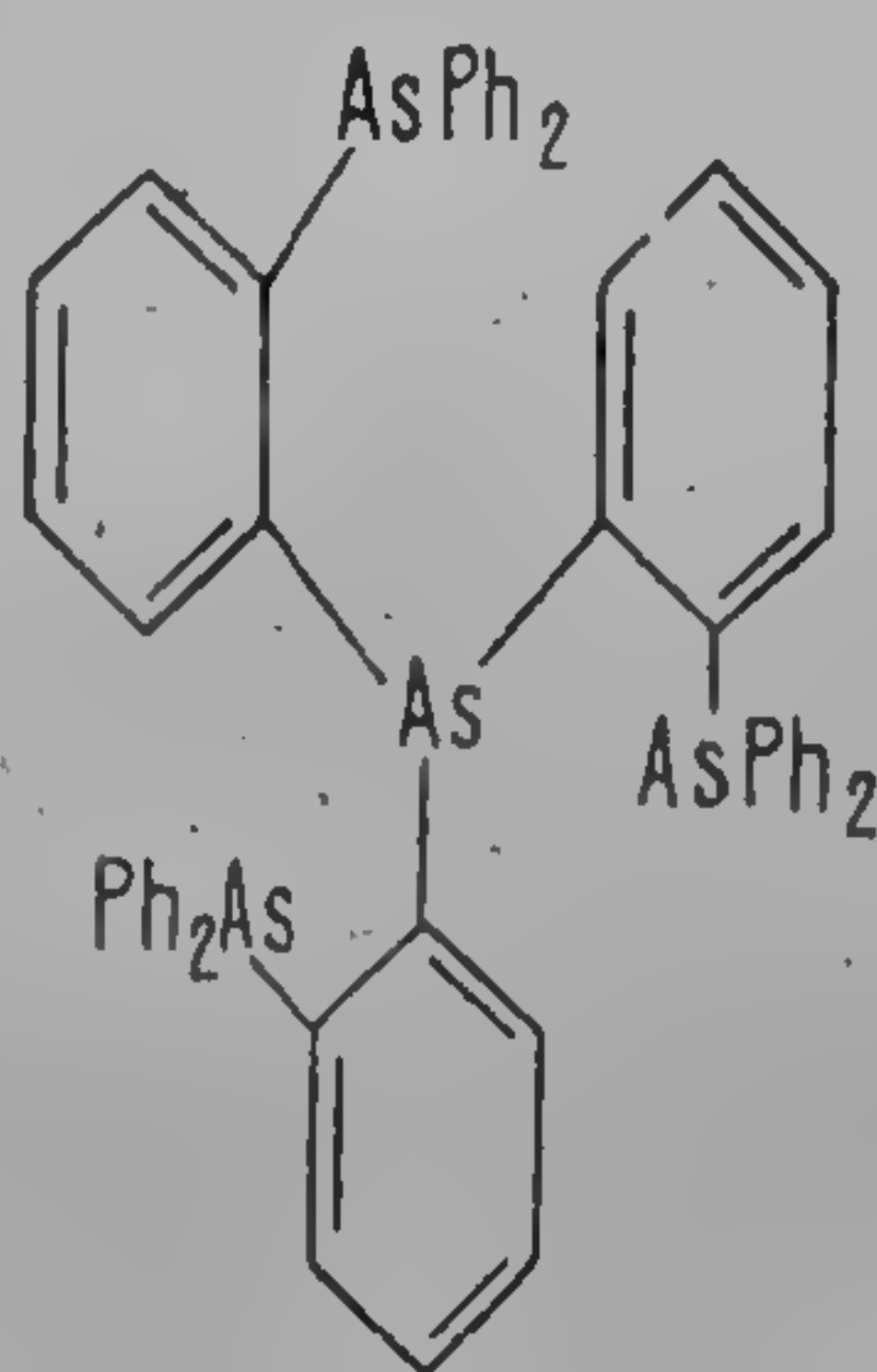
Un astfel de ligand poate ocupa cele patru poziții de coordinare în jurul unui ion metalic central cu structură tetraedrică sau neecuatorial, patru poziții la un ion metalic cu structură octaedrică, nu însă pozițiile de coordinare dintr-o combinație complexă cu structură plan-pătrată.

Un ligand tetraedric poate să ocupe de asemenea patru din cele cinci poziții în jurul unui ion metalic central pentacoordinat atât într-o structură piramidă pătrată cât și într-una bipiramidă trigonală.

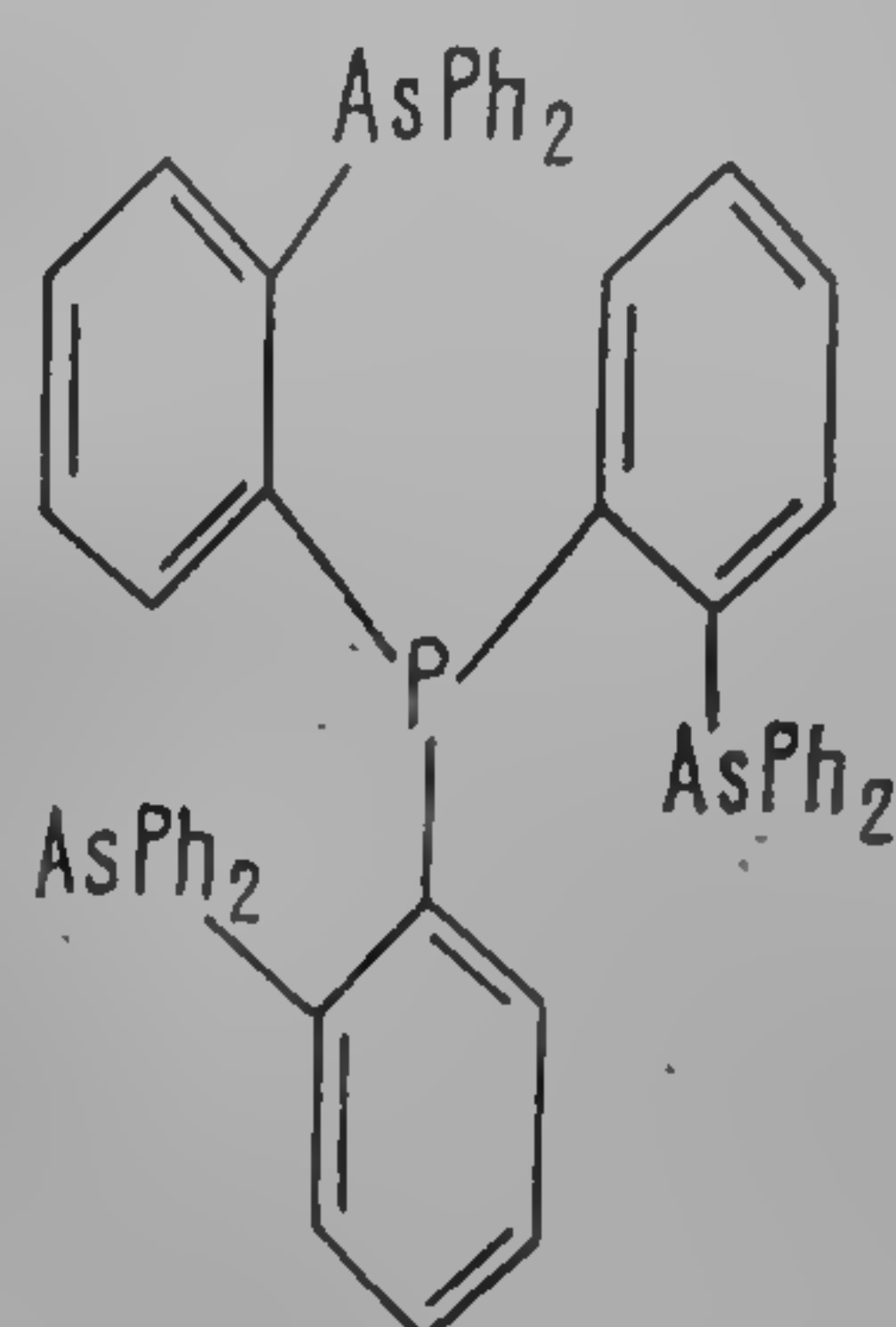
Cu liganzi de acest tip, dintre care pot fi menționați: β , β' , β'' -triamino-trietilamina (tren) (I), tri-(*o*-difenilarsinofenil)arsina (II) (PAS) și tri-(*o*-difenilarsinofenil)fosfina (III) ca și derivați ai acestora, s-a preparat un număr suficient de mare de combinații complexe pentacoordinate.



I



II



III

Pe lângă geometria însăși a moleculei ligandului, cerințele sterice generale ale acestuia par să aibă de asemenea o contribuție importantă la realizarea unei structuri pentacoordinate. Acest lucru reiese în mod clar dacă se compară tipurile de combinațiile complexe pe care le formează ionii bivalenți ai unor metale tranziționale din prima serie pe de o parte cu $\text{CH}_3\text{N}[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (dienMe), iar pe de altă parte cu ligandul nemetilat, $\text{HN}[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2]_2$ (dien).

Rezultatele obținute în cazul cobaltului bivalent ca atom central conduc la concluzia că pentru ligandul dien, structura tetraedrică sau octaedrică este mult mai stabilă decât structura în care atomul central este pentacoordinat. Pentru ligandul metilat dienMe, situația este inversă.

Această comportare este determinată probabil de cerințele sterice ale grupărilor metil din molecula dienMe, care datorită efectelor sterice pe care le exercită, împiedică coordonarea a două molecule de ligand dienMe, la același ion metalic centrat. [1]

Unele date referitoare la rolul atomilor donori ai ligandului, în determinarea unei structuri pentacoordinate pot fi obținute din lucrarea lui Westland [2]. Acesta studiază prin măsurări de conductivități molare și titrări

conductometrice în solvenți neapoși comportarea unor combinații complexe ale paladiului și platinei cu diarsine și difosfine terțiare din punct de vedere al tendinței către asocierea de tipul:



Aceste studii indică o tendință mult mai pronunțată către asociere pentru combinația complexă cu diarsină decât pentru combinația corespunzătoare cu difosfină. Pe de altă parte, asocierea este complet absentă pentru combinațiile complexe, conținând amine ca ligand neutru, în timp ce pentru combinațiile conținând o stibină, asocierea cu formarea combinației penta-coordinate are loc într-o măsură mare.

Pe baza acestor rezultate se ajunge la concluzia că tendința atomilor donori ai ligandului de a conferi ionului metalic central o structură penta-coordinată crește în ordinea:



Combinațiile complexe pentacoordinate studiate aparțin fie tipului spin-înalț, fie tipului spin-jos. Studiile efectuate în acest sens au stabilit că această comportare este determinată de natura atomilor donori ai ligandului. S-a constatat că liganzii polifuncționali, care induc în mod invariabil o stare fundamentală spin-jos, sînt, în general, buni acceptori π și conțin atomi donori grei ca fosfor sau arsen care se caracterizează printr-o electronegativitate redusă. Cele mai multe date existente, asupra combinațiilor complexe pentacoordinate, se referă la combinații de acest tip.

Combinațiile conținând liganzi cu atomi donori azot și oxigen aparțin categoriei spin-înalț.

Această comportare pare să fie în primul rînd o consecință a faptului că legăturile metal-fosfor, respectiv metal-arsen, au un caracter covalent mai pronunțat decât legătura metal-azot. De altfel, electronegativitatea primelor două elemente — fosfor și arsen — este foarte apropiată de aceea a unor ioni metalici centrali, ca, de exemplu, cobalt și nichel bivalent. Formarea legăturii π poate avea de asemenea o contribuție importantă la determinarea stării electronice fundamentale în combinațiile complexe pentacoordinate.

Datele existente în literatura de specialitate referitoare la combinațiile complexe pentacoordinate ale nichelului bivalent concordă cu afirmațiile de mai sus. Combinațiile aparținînd categoriei spin-jos conțin, în general, liganzi tetradentați, cu grupe de atomi donori P_4 , PAs_3 și As_4 .

Cercetările întreprinse foarte recent de Sacconi și Bertini [3] care au folosit doi liganzi noi, și anume tri-(2-difenilfosfinoetil)amina, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ (TPN) și tri-(2-difenilarsinoetil)amina, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AsPh}_2)_3$ (TAN) cu grupele de atomi donori NP_3 , respectiv NAs_3 , au condus la concluzia că substituirea atomului central P sau As cu N, menține starea fundamentală singlet în combinațiile complexe pentacoordinate respective.

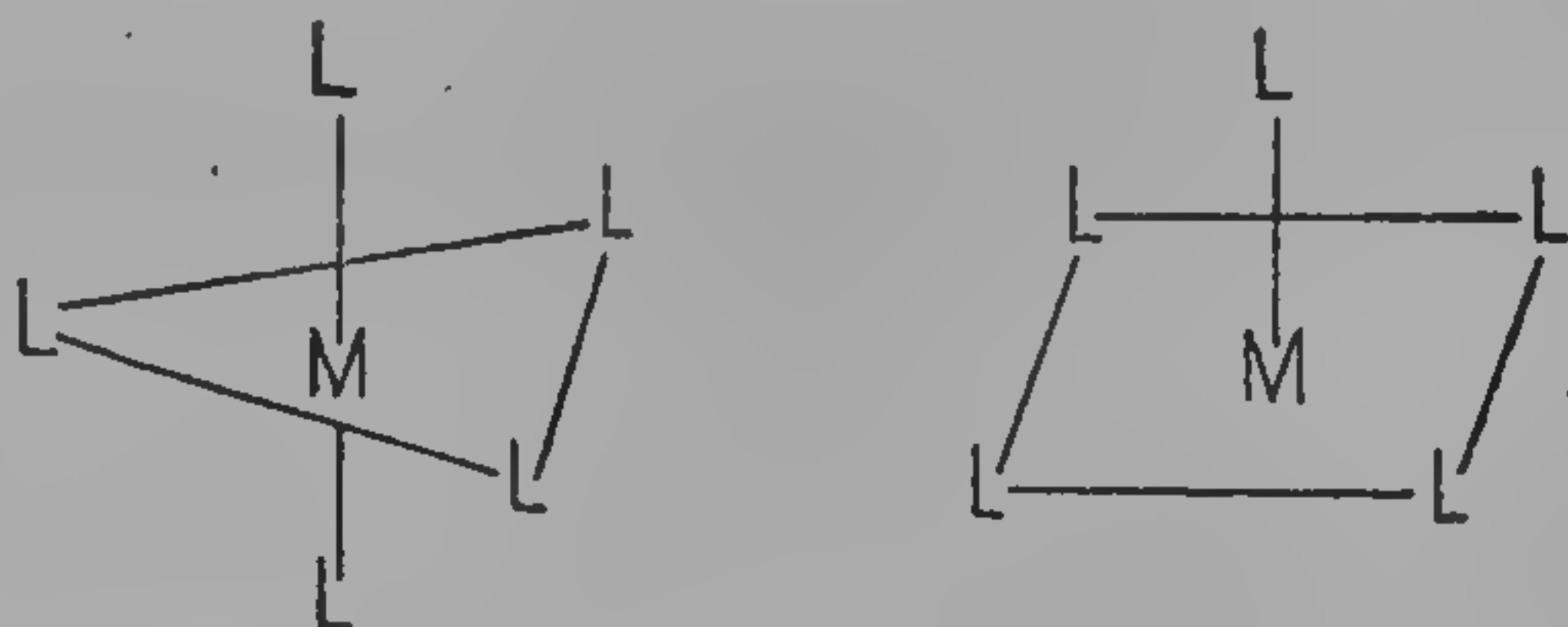
Din cele indicate mai sus reiese că posibilitatea de a obține combinații cu structură pentacoordinată este strîns legată de întrebuințarea unor liganzi voluminoși, în general polidentați, capabili să umple întregul spațiu în

jurul unui ion metalic central, într-o înconjurare pentacoordinată rigidă, împiedicând astfel realizarea unei configurații hexacoordinate. Dintre liganzii care manifestă tendința de a genera astfel de stereochimii pot face parte: baze Schiff, poliamine alchilate, fosfinele și arsinele analoge. Dacă liganzii aparținând tipurilor indicate mai sus conțin ca atomi donori azot și oxigen, adică atomi cu capacitate de coordinare mare, dar cu tendință mică de a forma legături π cu ionul metalic central, se obțin, în general, combinații complexe pentacoordinate de tip spin-înalt. Dacă însă liganzii conțin ca atomi donori fosfor și arsen, combinațiile pentacoordinate obținute aparțin categoriei spin-jos.]

Este important de menționat faptul că deși marea majoritate a combinațiilor complexe pentacoordinate obținute conțin liganzi care răspund condițiilor menționate mai sus, acest lucru nu exclude firește posibilitatea existenței unor combinații complexe pentacoordinate, conținând liganzi monodentați.

2. CONSIDERAȚII ASUPRA STRUCTURII COMBINAȚIILOR COMPLEXE PENTACOORDINATE

Pentru o combinație complexă pentacoordinată de forma generală ML_5 sînt posibile două configurații, și anume bipiramida trigonală și piramida pătrată, reprezentate schematic mai jos:



Pe baza teoriei legăturii de valență, formarea unei combinații complexe pentacoordinate poate fi descrisă cu ajutorul unui grup de orbitale hibride sp^3d . Dacă orbitala d folosită este d_{z^2} , orbitalele hibride sînt orientate către vîrfurile unei bipiramide trigonale; dacă însă orbitala d este $d_{x^2-y^2}$, orbitalele hibride sînt orientate către vîrfurile unei piramide pătrate. Deoarece este dificil de stabilit care orbitală d este folosită pentru hibridizare înseamnă că pe baza acestei teorii nu se poate interpreta în mod satisfăcător forma generală a unei astfel de combinații. Pe lîngă aceasta, teoria nu poate explica diferite detalii structurale observate pentru cele două configurații. Astfel, de exemplu, teoria legăturii de valență nu poate explica lungimea mai mare a legăturilor axiale, față de cele ecuatoriale, în sistemele cu configurația bipiramidă trigonală și nici distorsiunea de la forma „ideală” observată pentru sistemele cu configurație piramidă pătrată.

Nyholm [4] consideră că energia de separare între orbitalele $(n-1)d$ și np este un factor important în determinarea posibilității de formare a combinațiilor complexe pentacoordinate de tipul $(n-1)d\ nsnp^3$. Acest lucru trebuie înțeles în sensul că în condițiile în care energia de separare între nivele crește, amestecarea acestor orbitale devine mult mai dificilă. Există fără îndoială și cazuri intermediare în care a cincea legătură are numai un caracter slab covalent.

Un exemplu interesant din acest punct de vedere îl constituie combinațiile complexe de forma MBr_2 Triarsină — unde $M(II)=Ni, Pd, Pt$. În combinația de nichel, lungimea legăturii Ni-Br, normală la planul bazei, este mai mare decât aceea a legăturii din plan; în combinația de paladiu, lungimea acestei legături este încă mai mare, iar în combinația de platină bromul are un caracter pronunțat ionic.

În ceea ce privește configurația adoptată de aceste combinații pentacoordinate, Nyholm și Tobe [5] consideră că aceasta este de asemenea o consecință a separării $(n-1)d - np$. Când sarcina formală a ionului metalic central e mică, legătura are un caracter puternic covalent. În acest caz, distribuția electronilor nelianți este determinată de tendința pentru realizarea unei simetrii maxime a sistemului celor cinci liganzi, anume structura de bipiramidă trigonală.

În combinațiile complexe ale nichelului bivalent, sarcina formală mai mare a ionului central face ca o abordare pe baza teoriei câmpului cristalin să fie mult mai indicată; în acest caz, distribuția electronilor nelianți pare să determine dispoziția liganzilor.

Discutând, în general, geometria moleculelor pentacoordinate, Gillespie [6] consideră că toate caracteristicile structurale importante ale acestor combinații pot fi explicate în mod satisfăcător în termenii repulsiilor între perechile de electroni în nivelul de valență al atomului central. Cu alte cuvinte, geometria unei molecule pentacoordinate este o consecință a interacțiilor mutuale între perechile de electroni de legătură și de nelegătură în nivelul de valență.

Pe baza aceleiași teorii a repulsiilor între perechile de electroni în nivelul de valență, Gillespie discută și stereochimia combinațiilor complexe pentacoordinate ale metalelor tranziționale.

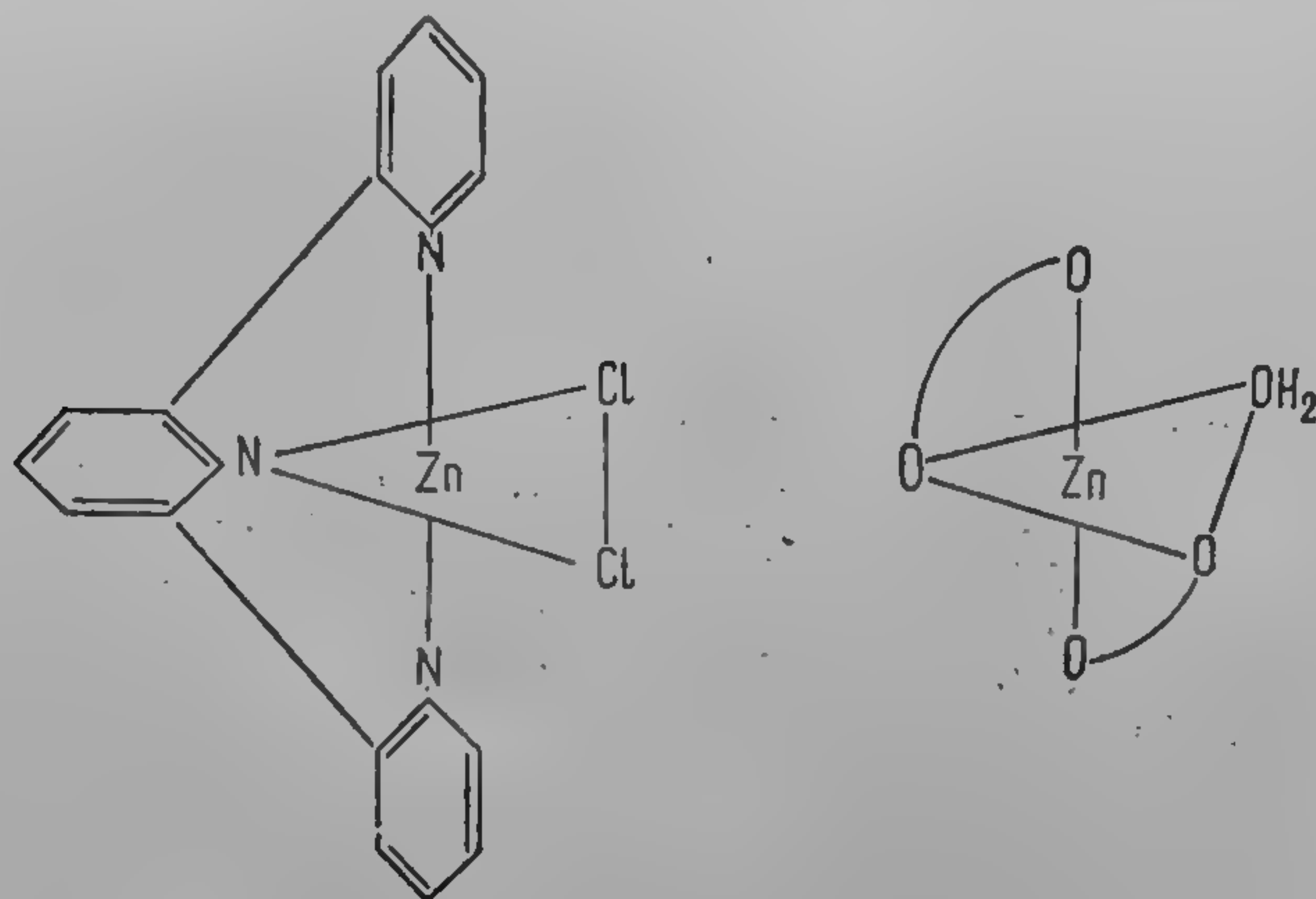
În acest scop este necesar să se considere atât interacția între perechile de electroni din nivelul de valență cu electronii d nelianți, cât și interacțiile lor reciproce. Un nivel d , cu simetrie sferică, ca acela realizat de configurațiile d^0 , d^{10} și d^5 (spin liber) nu are nici un efect asupra aranjării perechilor de electroni din nivelul de valență.

De aceea, în aceste condiții factorul determinant al configurației adoptate de sistem este interacția între cele cinci perechi de electroni în nivelul de valență. Ca o consecință a acestor interacții, sistemele respective vor prefera o configurație bipiramidă trigonală.

Pentru alte configurații d^n , mai puțin simetrice se poate prevedea însă o anumită distorsiune de la aranjarea preferată a perechilor de electroni din nivelul de valență, distorsiune a cărei mărime va depinde de importanța

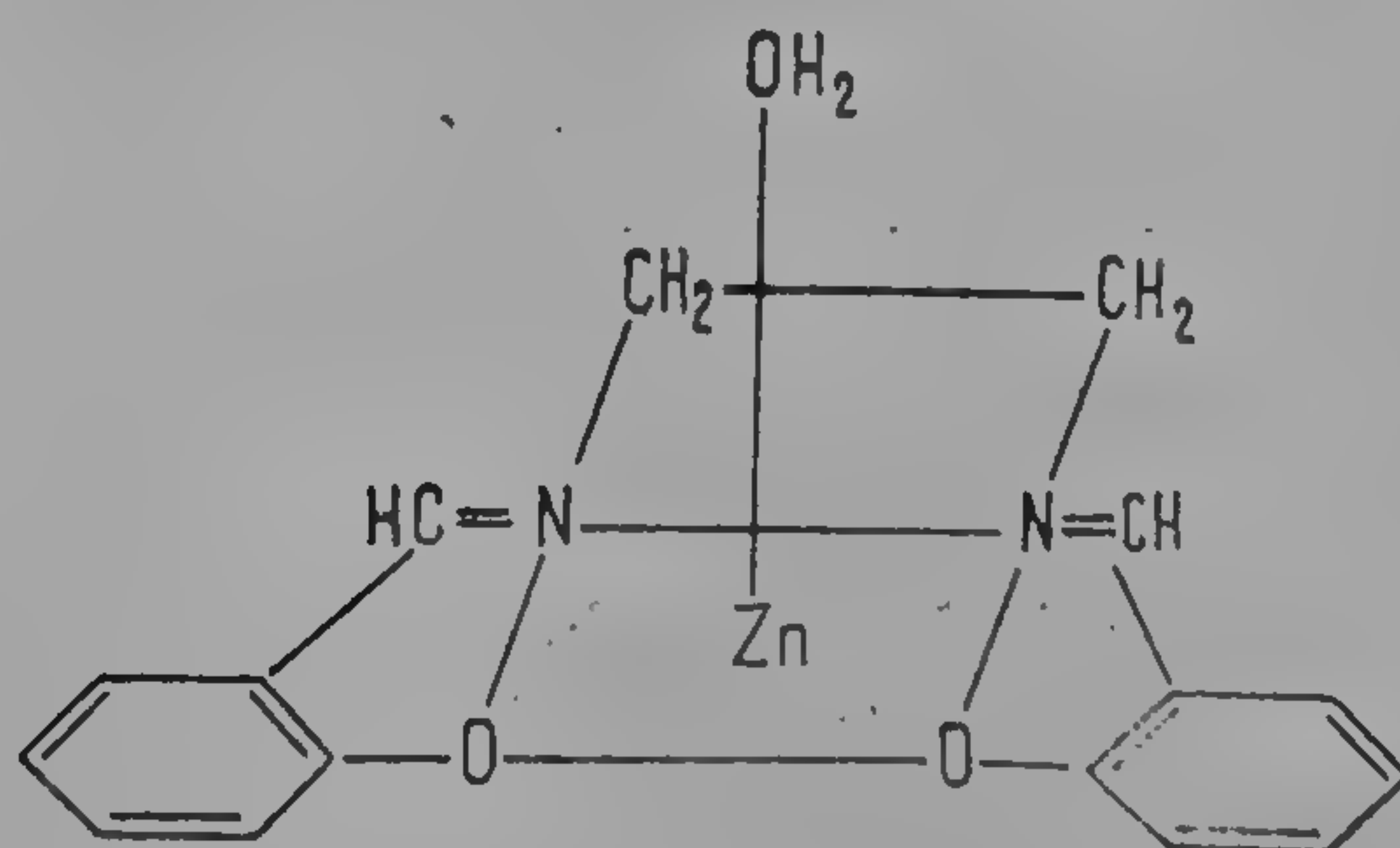
relativă a interacției lor reciproce și a interacției cu nivelul d neliant. Această interacție suplimentară face ca structura piramidă pătrată să devină mult mai stabilă decât structura bipiramidă trigonală.

Combinațiile complexe pentacoordinate ale zincului bivalent (d^{10}) $ZntripylCl_2$ și $Zn(acac)_2H_2O$ au structura bipiramidă trigonală prevăzută pe baza considerentelor menționate mai sus, cu legăturile axiale mai lungi decât cele ecuatoriale, cum se indică și în figurile:



Combinația zincului cu N, N' -disaliciliden-etilendiamina pare să fie o excepție de la comportarea prevăzută pe baza teoriei amintite.

Determinări structurale de raze X [7] au stabilit că monohidratul acestei combinații are o structură piramidă pătrată, cu ionul de zinc situat deasupra planului format de cei patru atomi donori ai ligandului tetradentat, molecula de apă fiind situată la vârful piramidei, cum se indică în figura de mai jos:



Modelele moleculare construite pentru această combinație arată că atomii donori ai ligandului tetradentat plan nu pot să ocupe patru din cele cinci poziții de coordonare într-o configurație bipiramidă trigonală. În aceste condiții, structura piramidă pătrată este numai cu ceva mai puțin stabilă decât structura bipiramidă trigonală.

O astfel de combinație poate fi privită ca unul din cazurile în care cerințele sterice ale ligandului determină o stereochemie neobișnuită.

Cele mai multe combinații complexe, a căror structură pentacoordinată a fost stabilită și studiată, conțin ca ion metalic central fier, cobalt, nichel, platină și cupru bivalent, adică ioni cu configurația d^7 , d^8 și d^9 . Spre deosebire de configurația d^{10} , în care nivelul d este considerat ca avînd o formă sferică, în aceste configurații nivelul d poate fi privit ca avînd o formă elipsoidală.

Din cauza interacției cu acest nivel elipsoidal cele cinci perechi de electroni vor adopta o astfel de configurație încît să evite regiunile în care ar fi supuse la o repulsie mare. Distorsiunile de la dispoziția preferată a perechilor de electroni, care apar ca o consecință a acestei interacții, pot conduce în unele cazuri la stabilizarea configurației piramidă pătrată.

Cele mai multe combinații complexe pentacoordinate ai căror ioni metalici centrali au configurațiile d^7 , d^8 și d^9 au o structură piramidă pătrată.

Determinările structurale efectuate asupra combinației $[\text{PtI}(\text{QAS})]\text{BPh}_4$, unde QAS este tri-(*o*-difenilarsinofenil)arsina, $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_4\text{AsPh}_2)_3$ [8] au stabilit o configurație bipiramidă trigonală. În acest caz simetria trigonală a ligandului pare să aibă o contribuție importantă la menținerea structurii bipiramidă trigonală.

Din cauza informațiilor structurale limitate nu se poate confirma în măsură suficientă concordanța între datele observate și cele prevăzute.

Dacă se compară energiile de stabilizare în câmpul cristalin, pentru cele două configurații posibile ale combinațiilor complexe pentacoordinate, se constată — după cum indică datele din tabela de mai jos — că pentru fiecare configurație de la d^1 la d^9 , energia electronilor d este mai mică pentru configurația piramidă pătrată decît pentru configurația bipiramidă trigonală.

Tabela 7

Energiiile de stabilizare pentru combinațiile complexe cu configurație bipiramidă trigonală și piramidă pătrată					
	Bipiramidă trigonală	Piramidă pătrată		Bipiramidă trigonală	Piramidă pătrată
d^0	$0Dq$	$0Dq$	d^6	12,56	20,00
d^1	2,72	4,57	d^7	13,38	19,14
d^2	5,44	9,14	d^8	14,14	18,28
d^3	6,24	10,00	d^9	7,07	9,14
d^4	8,06	9,14	d^{10}	0	0
d^5	10,78	13,71			

Cu toate acestea, interacția între perechile de electroni de legătură prin ea însăși favorizează o configurație bipiramidă trigonală. Datorită acestui fapt în cazurile în care, interacția între perechile de electroni ale liganzilor este relativ mai importantă, decît interacția lor cu electronii d nelianți — ceea ce se realizează probabil la combinațiile complexe cu legătură metal-ligand predominant „covalentă” — este preferată structura de bipiramidă trigonală.

În cazurile în care interacția între perechile de electroni de legătură și electronii d are o contribuție mai mare, ceea ce se întîmplă probabil la

combinațiile complexe cu legătură predominant „ionică”, structura preferată este piramida pătrată. Pentru cazurile în care aceste interacții sînt comparabile, este posibilă o structură intermediară.

În cele ce urmează vor fi descrise cîteva din cele mai importante tipuri de combinații complexe pentacoordinate.

3. TIPURI DE COMBINAȚII COMPLEXE PENTACOORDINATE

Lucrările efectuate în ultima vreme au condus la prepararea și caracterizarea unui număr relativ mare de combinații complexe pentacoordinate, în care drept ion metalic central funcționează ioni bivalenți ai metalelor tranziționale $3d$ ca și ai unor metale platinice.

Între liganzii care au avut un rol important în stabilizarea acestei coordinații sînt pe de o parte liganzi tridentati, ca: bi-(2-dimetilaminoetil)-metilamina, $\text{CH}_3\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$, care este un derivat pentametilat al bi-(2-aminoetil)-amina, $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$; iar pe de altă parte liganzi tetradentați ca tri-(2-dimetilaminoetilamina) $\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$, sau liganzi derivați de la aceștia, conținînd arsen sau fosfor în loc de azot.

O altă serie de liganzi tetradentați, înrudiți structural, de la care s-au obținut combinații complexe pentacoordinate sînt: tri-(*o*-difenilarsinofenil)arsina, tri-(*o*-difenilarsinofenil)-fosfina, tri-(*o*-metiltiofenil)fosfina, tri-(*o*-metiltiofenil)arsina și tri-(*o*-metilselenofenil)fosfina.

a. COMBINAȚII COMPLEXE PENTACOORDINATE CU LIGANZI TRIDENTAȚI

Folosind ligandul tridentat bi-(2-dimetilaminoetil)metilamina $\text{CH}_3\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ — dienMe₅ — Ciampolini și Speroni [1] au preparat o serie de combinații complexe pentacoordinate ale ionilor bivalenți $3d^n$, de la mangan la zinc, care corespund formulei generale $\text{M}(\text{dienMe}_5)\text{X}_2$, unde $\text{M} = \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}$ și Zn^{II} , iar $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$. Toate combinațiile de la mangan la cupru aparțin categoriei spin-înalt. Rezultatele măsurărilor de greutate moleculară și conductibilitate conduc la concluzia că în soluție toate aceste combinații se găsesc ca specii monomere, neionice, astfel încît pot fi formulate ca $[\text{M}(\text{dienMe}_5)\text{X}_2]$. Deoarece ligandul dienMe₅ este potențial tridentat, numărul de coordinație al ionului metalic central în aceste combinații nu poate fi mai mare decît cinci.

Datele spectrale și magnetice obținute pentru unele din aceste combinații (de la fier la cupru) sînt compatibile cu o structură pentacoordinată cu spin-înalt. Acest lucru exclude posibilitatea unei structuri tetraedrice, realizabilă în condițiile în care ligandul ar funcționa bidentat.

Folosind un alt ligand tridentat, asemănător din punct de vedere structural celui discutat mai sus, anume oxidul bi-(2-dimetil-aminoetil),

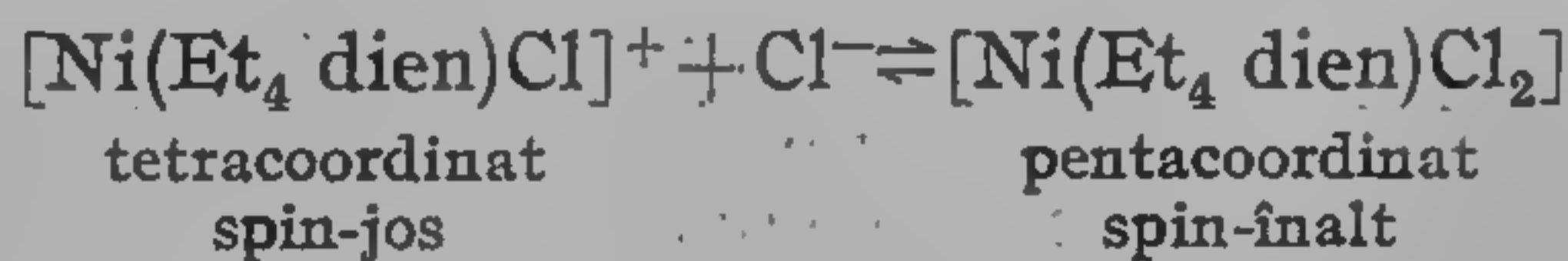
$O[CH_2CH_2N(CH_3)_2]_2 - Me_4daco$ — Ciampolini și Nardi [9] prepară o altă serie de combinații complexe, de forma generală $M(Me_4daco)X_2$ (unde $M^{II} = Fe, Co, Ni, Cu$; iar $X = Cl, Br, NCS$). Spectrele electronice ale acestor combinații pot fi interpretate numai în termenii unei structuri pentacoordinate de simetrie joasă.

Alte combinații pentacoordinate spin-înalt sînt acelea preparate de Dori și Gray [10] care corespund formulei generale $M(Et_4dien)X_2$ (unde $M = Co^{II}$ și Ni^{II}); ligandul tridentat folosit, 1, 1, 7, 7-tetraetildietilentriamina (Et_4dien) fiind înrudit structural cu triamina Me_3dien .

Atribuirea unei structuri pentacoordinate combinației $Co(Et_4dien)Cl_2$ se bazează pe de o parte pe faptul că spectrele electronice ale acesteia sînt incompatibile cu o coordinare tetraedrică sau octaedrică, iar pe de altă parte pe diferența mare observată între diagramele de raze X, ale combinației considerate și ale combinației $[Pd Et_4(dien)Cl] Cl$, ceea ce exclude posibilitatea unei structuri plan-pătrate.

De altfel foarte recent [11], această configurație a fost confirmată prin determinarea structurii cristaline și moleculare a combinației $Co(Et_4dien)Cl_2$, prin metoda difracției de raze X. Rezultatele obținute pe această cale conduc la concluzia că în molecula acestei combinații ionul metalic central este pentacoordinat, fiind legat de doi atomi de clor și trei atomi de azot, iar geometria foarte neregulată a moleculei poate fi descrisă fie ca o piramidă pătrată distorsionată, fie ca o bipiramidă trigonală distorsionată.

[Spre deosebire de aceasta, combinațiile complexe analoge de nichel, anume $Ni(Et_4dien)Cl_2$ și $Ni(Et_4dien)Br_2$, sînt tetracoordinate, plane,] de tip spin-jos, atît în stare solidă cît și în soluție alcoolică. Măsurătorile spectrale, magnetice și de conductibilitate, efectuate asupra soluțiilor în acetonă ale acestor combinații, au pus însă în evidență prezența modifiției pentacoordinate, paramagnetice, care rezultă în urma stabilirii echilibrului.



Dacă se compară cei trei liganzi, tridentați:



ale căror combinații complexe au fost discutate, mai sus se constată că aceștia sînt foarte asemănători din punct de vedere structural, al doilea ligand fiind mai puțin voluminos decît ceilalți.

Surprinzătoare la prima vedere pare comportarea liganzilor Me_3dien și Et_4dien , care deși structural foarte asemănători, se deosebesc între ei prin tipurile de combinații complexe, pe care le formează cu nichelul și cobaltul ca ioni centrali. În timp ce cobaltul formează cu ambii liganzi combinații complexe pentacoordinate cu spin-înalt, de tipul $CoLX_3$, în stare solidă nichelul formează o astfel de combinație numai cu Me_3dien .

Deoarece se poate presupune că factorii electronici nu se schimbă de la Me_3dien la Et_4dien , modificarea observată în numărul de coordinație al

ionului de nichel poate fi atribuită contribuției factorilor sterici. Înlocuirea grupelor metil cu grupe etil, mult mai voluminoase, favorizează probabil formarea modității tetracoordinate $[\text{Ni}(\text{Et}_4 \text{dien})\text{X}]\text{X}$.

b. COMBINAȚII COMPLEXE PENTACOORDINATE CU LIGANZI TETRADENȚI

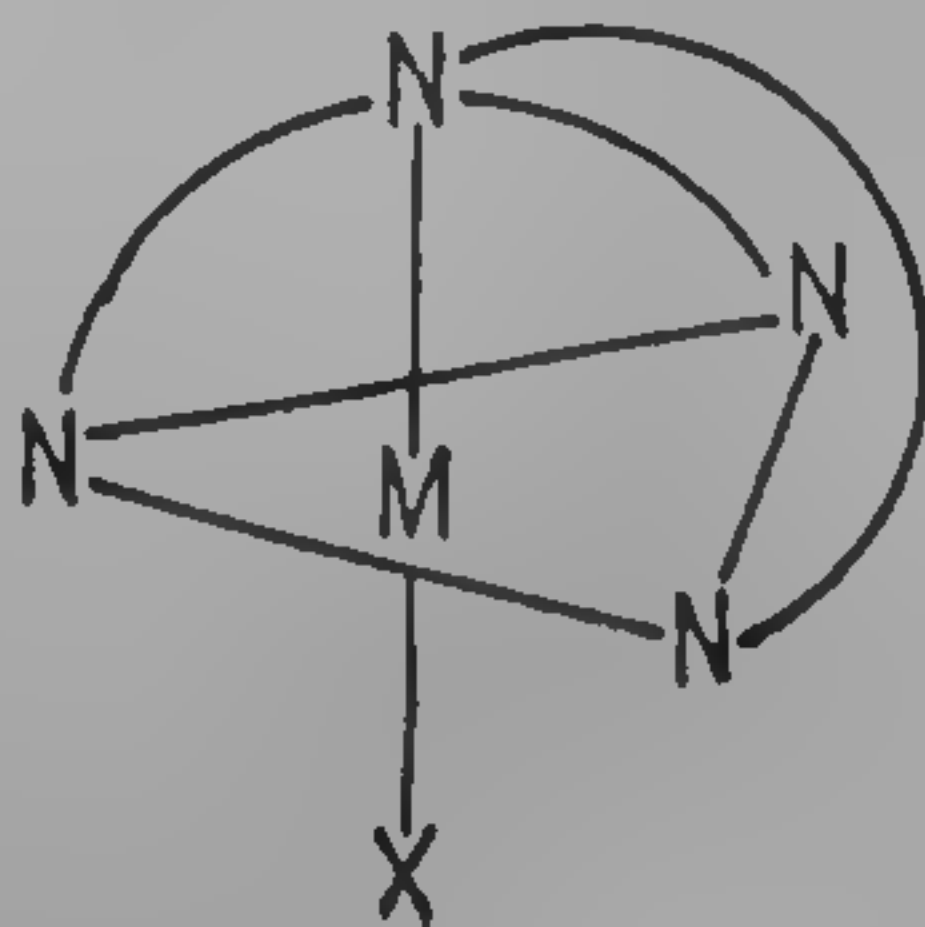
Dintre liganzii tetradenți de la care s-au obținut combinații complexe pentacoordinate, trebuie menționată în primul rând tetramina alchilată tri-(2-dimetilaminoetil)amina, $\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ (Me_6tren) care este un derivat hexametilat al tri-(2-aminoetil)aminei. Folosind acest ligand, Ciampolini și Nardi [12] au reușit să prepare o serie de combinații complexe cu formula generală $[\text{M}(\text{Me}_6\text{tren})\text{X}]\text{X}$, unde $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}$ și Cu , iar $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{ClO}_4^-, \text{NO}_3^-$. Formularea acestor combinații se bazează pe măsurători spectrale, magnetice, de conductibilitate electrică și raze X.

Astfel atât în stare solidă cât și în soluție, toate aceste combinații aparțin categoriei spin-înalt. Spectrele electronice ale soluțiilor, foarte asemănătoare cu acelea ale combinațiilor în stare solidă, arată că stereochemia acestor combinații nu se modifică apreciabil la dizolvare. De asemenea, spectrele acestor combinații nu pot fi interpretate în termenii unei configurații tetraedrice regulate sau distorsionate, sau a unei configurații octaedrice. În schimb, acestea sînt foarte asemănătoare cu spectrele unor combinații complexe cu spin-înalt, ale cobaltului și nichelului, pentru care structura pentacoordinată a fost stabilită prin metoda razelor X.

Pentru combinațiile de cobalt, nichel și cupru cu un anion dat, diagramele de raze X sînt practic aceleași, ceea ce indică o singură stereochemie în toate aceste combinații.

Spectrele combinațiilor $[\text{M}(\text{trenMe}_6)\text{X}]\text{X}$, (unde $\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Ni}$) se aseamănă mai mult cu acelea ale unor combinații analoge cu structură bipiramidă trigonală.

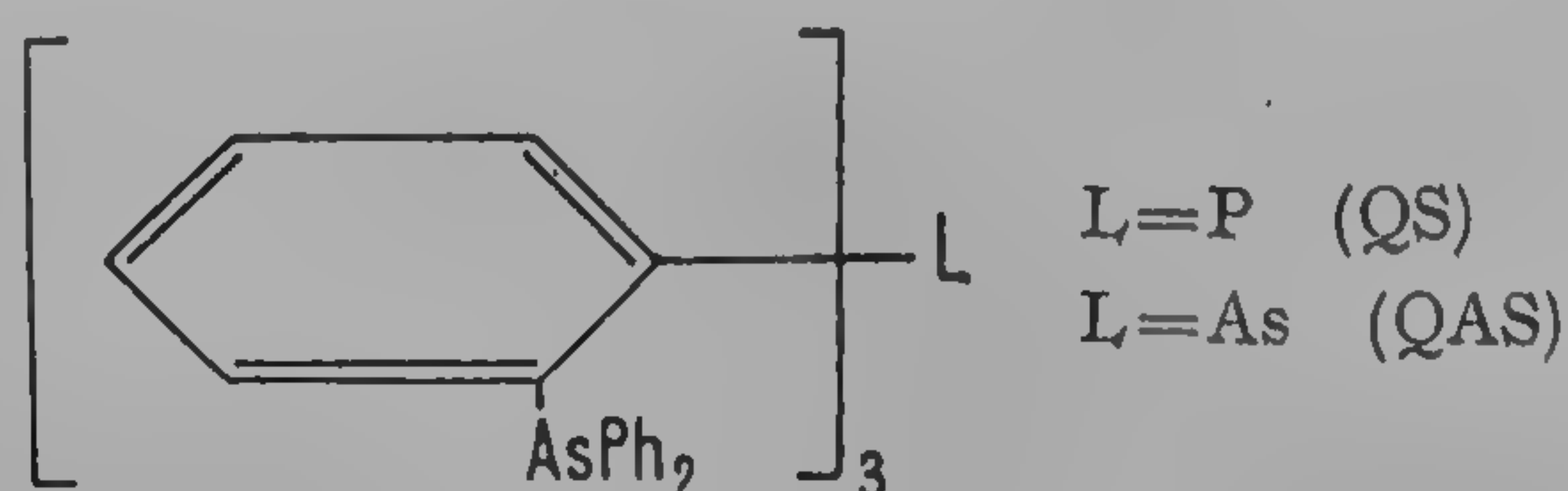
Modelele moleculare construite pentru aceste combinații arată că în ipoteza coordinării ligandului prin toți cei patru atomi de azot, structura cea mai probabilă este aceea de bipiramidă trigonală. O contribuție importantă la fixarea acestei structuri revine geometriei proprii a ligandului, care constrînge cele trei grupe dimetilaminice să se situeze la colțurile unui triunghi echilateral, care are ionul metalic în centru, cum se indică în figura de mai jos:



Datorită faptului că în același plan cu grupările dimetilaminice, nu mai există spațiu pentru un alt ligand, în aceste sisteme nu poate fi realizată o structură octaedrică sau piramidă pătrată.

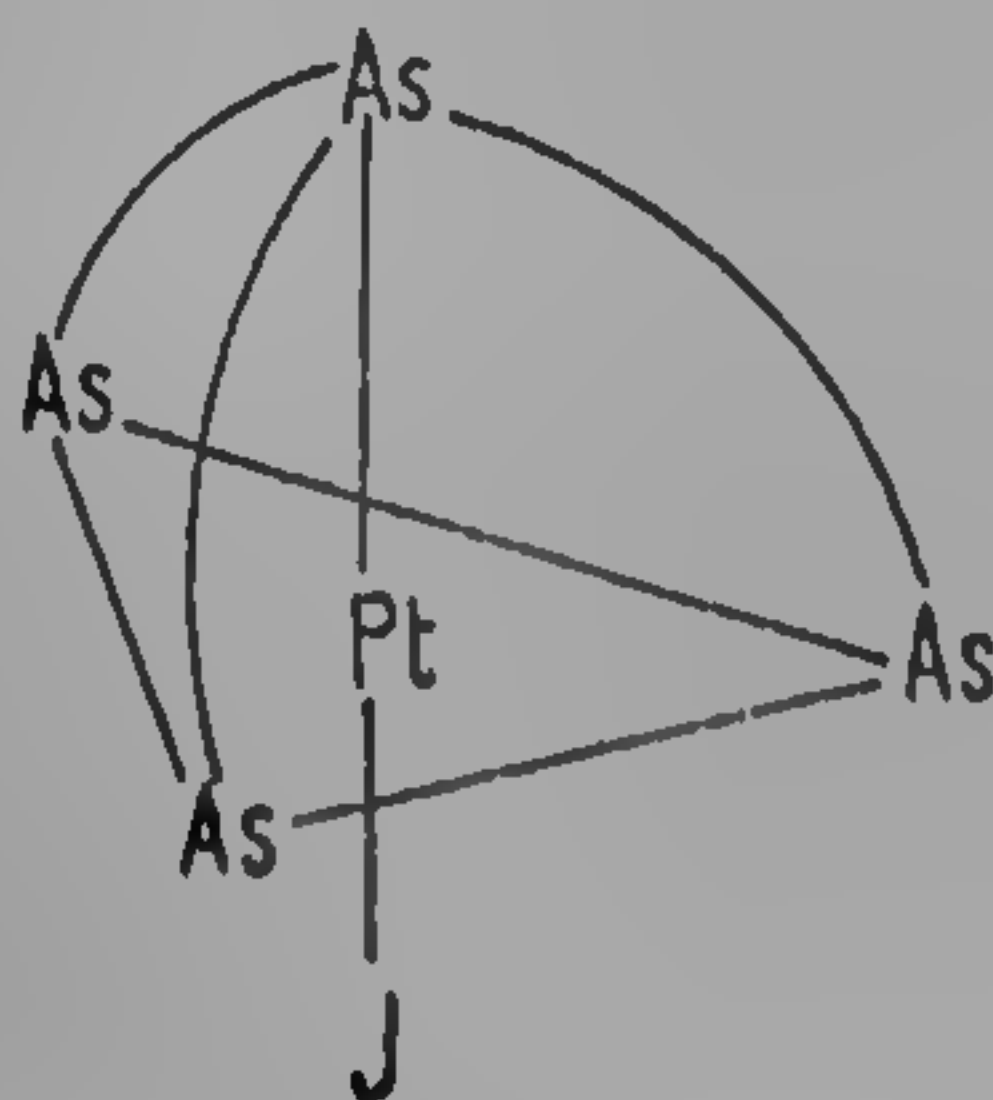
Ținând ca liganzi tetradenți tri-(2-difenilfosfinoetil) amina, $N(CH_2CH_2PPh_2)_3$ (TPN) și tri-(2-difenilarsinoetil)amina, $N(CH_2CH_2AsPh_2)_3$ (TAN), Sacconi și Bertini [3] au preparat altă serie de combinații complexe pentacoordinate ale nichelului bivalent. Acești liganzi sînt foarte asemănători structural triaminei $N[CH_2CH_2N(CH_3)_2]_3$ menționată mai sus, de care se deosebesc numai prin faptul că unii atomi de azot sînt înlocuiți cu fosfor sau arsen, astfel încît în acești liganzi grupul de atomi donori devine NP_3 , respectiv NAs_3 . Toate combinațiile obținute sînt diamagnetice, și pe baza determinărilor efectuate li s-a atribuit o structură pentacoordinată.]

Venanzi și colaboratorii [13] au preparat și caracterizat o altă serie de combinații complexe pentacoordinate cu structură bipiramidă trigonală conținînd ca liganzi tetradenți tri-(*o*-difenilarsinofenil)arsina (QAS) și tri-(*o*-difenilarsinofenil)fosfina (QP).



Cu ligandul QAS, au fost obținute combinații de forma generală $[MX(QAS)]Y$ de la paladiu și platina bivalentă (unde $X=Cl, Br, I, NCS$; iar $Y=X, ClO_4$ sau BPh_4), ale căror proprietăți indică o structură pentacoordinată atît în soluție cît și în stare solidă.] Pentru combinația $[PtI(QAS)] [BPh_4]$ [8] această structură a fost confirmată de altfel și prin metoda difracției de raze X.

Rezultatele astfel obținute indică o structură bipiramidă trigonală, în care iodul este localizat la un vîrf al bipiramidei, iar atomul de arsen central al ligandului la celălalt. Distanțele interatomice sînt aproximativ acelea așteptate pentru o bipiramidă trigonală regulată. Ionul metalic central este ușor deplasat de la planul celor trei atomi de arsen ecuatoriali, către atomul de iod.

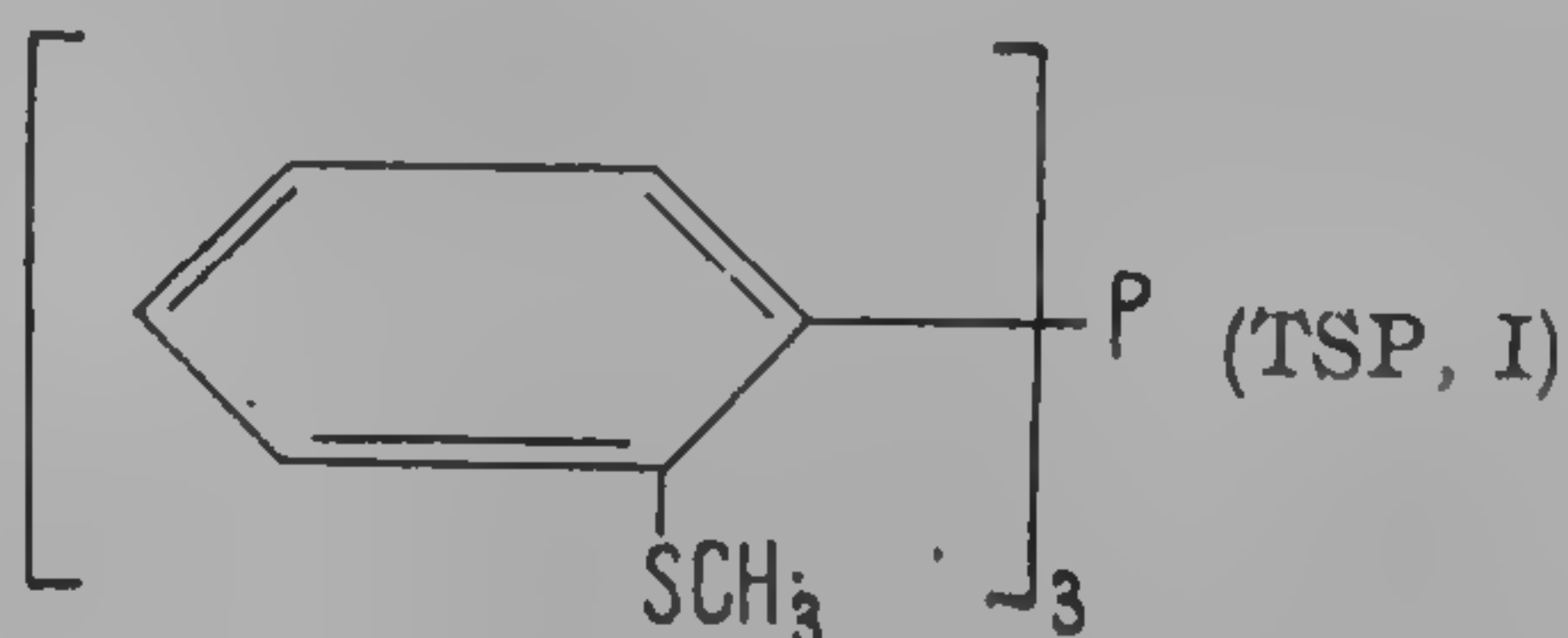


De la nichel au fost obținute combinații, complexe cu ambii liganzi. Acestea aparțin categoriei spin-jos, iar proprietățile lor sînt foarte asemănătoare acelorale ale combinațiilor corespunzătoare de platină și paladiu. Această analogie în comportare permite atribuirea aceleiași structuri, bipiramidă trigonală și combinațiilor de nichel.

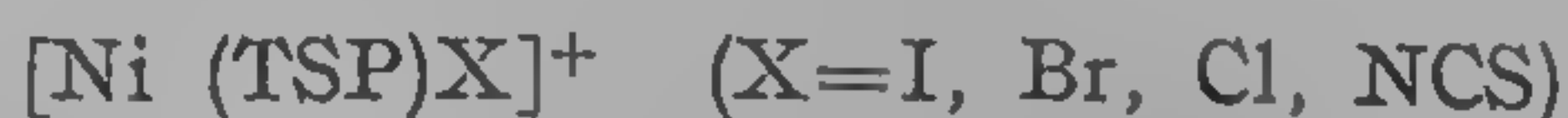
Venanzi consideră că simetria trigonală a acestor liganzi rigizi QAS și QP, este cea care determină configurația adoptată de combinațiile complexe ale ionilor centrali d^8 . Cu toate acestea s-a stabilit [14] că liganzi alifatici flexibili ca $P[CH_2CH_2CH_2As(CH_3)_2]_3$ și $As[CH_2CH_2CH_2As(CH_3)_2]_3$ formează cu nichelul bivalent combinații complexe cu aceeași structură bipiramidă trigonală.

Alți liganzi tetradentați, foarte asemănători din punct de vedere structural cu cei amintiți mai sus, de la care s-au obținut combinații complexe pentacoordinate, conțin ca atomi donori sulf și fosfor, respectiv sulf și arsen.

În general, combinațiile complexe pentacoordinate ale ionilor metalelor tranziționale cu configurația d^8 conțin liganzi cu atomi donori capabili de a forma legături π . Pornind de la această constatare, Dyer și Meek [15] au întreprins un studiu asupra capacității de coordinare a liganzilor tetradentați tri-(*o*-metiltiofenil)fosfina (TSP, I) și tri-(*o*-metiltiofenil)arsina (TSA), pentru a determina dacă contribuția legăturii π la legătura sulf-metal este suficientă pentru a promova formarea combinațiilor complexe, cu structură bipiramidă trigonală — analoge celor obținute cu liganzii QAS și QP.



Folosind ligandul TSP(I), autorii menționați mai sus au reușit să obțină o serie de combinații complexe ale nichelului bivalent, de forma

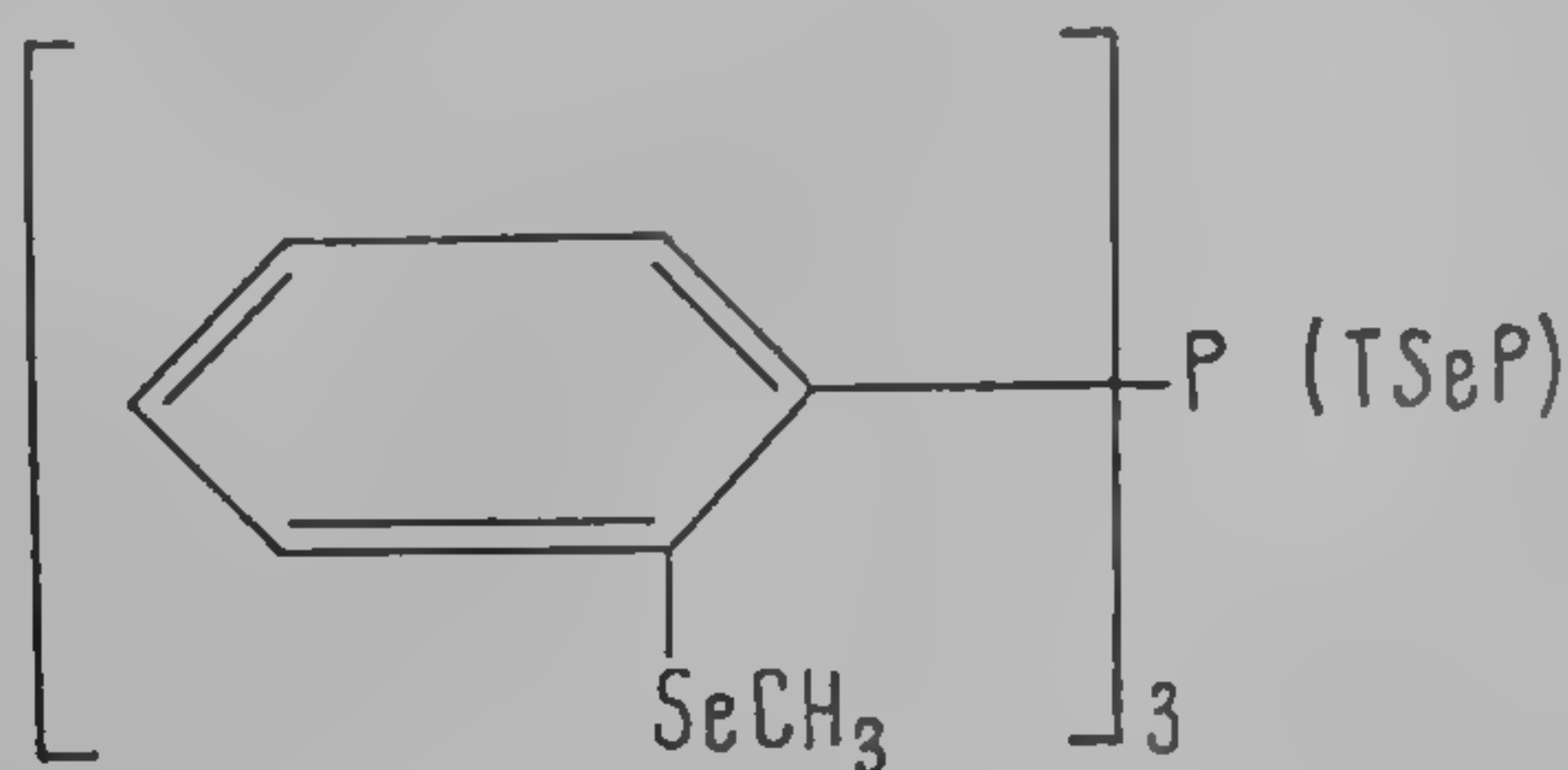


cu structură bipiramidă trigonală.

Structura pentacoordinată a acestor combinații atât în stare solidă cât și în soluție este confirmată de spectrele lor în domeniul vizibil și ultraviolet. Cele două benzi atribuite cîmpului liganzilor au forme, poziții și intensități caracteristice acestei structuri.

Folosind ligandul tri-(*o*-metilselenofenil)fosfina $P(o-C_6H_4 SeCH_3)_3$, (TSeP) structural analog ligandului menționat mai sus, aceiași autori [15] au preparat altă serie de combinații complexe pentacoordinate ale nichelului bivalent. Combinațiile obținute cu acest ligand sînt diamagnetice și au o

structură de bipiramidă trigonală în care cei trei atomi de selen sînt localizați în pozițiile ecuatoriale.] O comparare detaliată a spectrelor electro-



nice ale acestor combinații cu acelea ale combinațiilor înrudite, discutate mai sus în care cei trei atomi donori ecuatoriali sînt S, As sau P, indică următoarea serie spectrochimică pentru grupele donore:



Pe lângă combinațiile complexe pentacoordinate de paladiu și platină menționate mai sus, combinații cu aceeași coordinație au fost obținute și de la alte metale platinice. Astfel dacă se tratează combinația $[Ir(SnCl_3)(C_8H_{12})_2]$ (unde C_8H_{12} este cicloocto-1,5-dienă) cu tri-(*o*-difenilarsinofenil)-arsina (QAS) se obține combinația $[Ir(SnCl_3)(QAS)]$ diamagnetică cu comportare de neelectrolit în solvenți neapoși ca și combinația inițială. Pe baza determinărilor efectuate [16] aceste combinații sînt formulate ca derivați pentacoordinați ai iridiului monovalent, conținînd gruparea $SnCl_3$ ca „ligand anionic”.

C. COMBINAȚII COMPLEXE PENTACOORDINATE CU LIGANZI MONODENȚAȚI

[După cum reiese din cele indicate mai sus, combinațiile pentacoordinate ale metalelor tranziționale conțin în mod obișnuit liganzi polidentiați.

Deși aceasta nu exclude posibilitatea existenței unor combinații cu aceeași coordinație, conținînd liganzi monodentați, numărul acestora este relativ mic.

Dintre acestea pot fi amintite în primul rînd combinațiile complexe ale osmiului și ruteniului bivalent cu trifenil-fosfina, și anume $OsBr_2[P(C_6H_5)_3]_3$ și $RuCl_2[P(C_6H_5)_3]_3$.

Determinări de greutate moleculară și măsurători magnetice au condus la concluzia că aceste combinații sînt monomeri, diamagnetici. Determinările structurale efectuate asupra combinației $RuCl_2[P(C_6H_5)_3]_3$ [17] stabilesc o structură pentacoordinată.

Într-o astfel de moleculă, ionul metalic central este situat către centrul unei piramide pătrate distorsionate, cei doi atomi de clor și doi atomi de fosfor sînt situați în trans unul față de altul în planul bazei și un atom de

fosfor la vîrf. Datorită faptului, că cele mai multe combinații complexe pentacoordinate conțin ioni metalici centrali, cu configurațiile d^7 și d^8 , obținerea combinațiilor de ruteniu și osmiu, indicate mai sus, în care ionul metalic central are configurația d^0 , pare destul de surprinzătoare la prima vedere. Într-adevăr s-a constatat că o configurație d^0 — spin împerecheat — este deosebit de favorabilă pentru formarea combinațiilor cu structură octaedrică. Formarea unei combinații complexe pentacoordinate d^0 poate fi atribuită mai curînd faptului că poziția octaedrică nefolosită în configurația pentacoordinată — piramidă pătrată — este efectiv blocată printr-un ciclu fenil decît unei tendințe inerente pentru o astfel de structură.

O altă clasă de combinații complexe pentacoordinate, cu liganzi monodentați sînt acelea în care ligandul neutru este difenilfosfina de formă generală $MX_2(DPP)_3$.

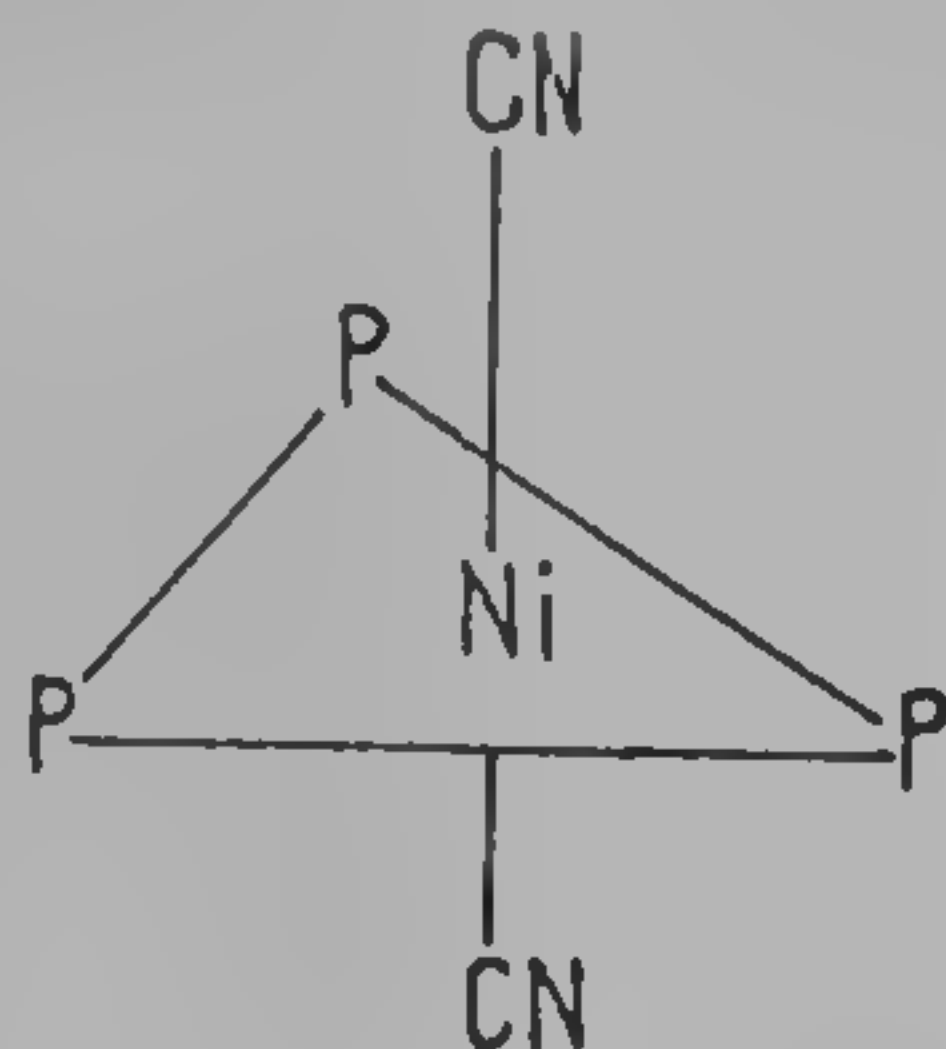
Pe baza determinărilor structurale efectuate [18], combinația $Co(DPP)_3Br_2$, ca și combinațiile $MX_2(DPP)_3$ înrudite pot fi descrise ca avînd o structură intermediară între cele două structuri posibile pentru această configurație. Combinațiile complexe ale nichelului bivalent de tipul indicat mai sus sînt interesante și prin proprietățile lor magnetice deosebite. Astfel, în timp ce bromoderivatul este diamagnetic, iododerivatul are un moment magnetic de 1,48 M.B. Deoarece, după cum s-a menționat mai sus, combinațiile complexe pentacoordinate ale nichelului, conținînd liganzi cu atomi donori P sau As, sînt de obicei diamagnetice, combinația $NiJ_2(DPP)_3$ ar reprezenta singurul exemplu al unei combinații paramagnetice de acest tip.

Datele structurale referitoare la combinațiile $Ni(DPP)_3Br_2$ și $Ni(DPP)_3J_2$ conduc la concluzia că acestea prezintă aceeași structură, singurele diferențe care apar, fiind atribuite diferențelor în mărimile atomilor de brom și iod. Rezultă deci că paramagnetismului iododerivatului nu poate fi atribuit unei modificări structurale. Datorită faptului că momentul magnetic al acestei combinații este considerabil sub valoarea de spin, pentru un singur electron impar — deși într-o combinație complexă a nichelului bivalent de tip spin-înalt, există doi electroni impari — această combinație trebuie să se găsească aproape de „punctul de intersecție”, unde starea fundamentală trece de la singlet la triplet. Deci paramagnetismul combinației $Ni(DPP)_3I_2$ — manifestat printr-un moment magnetic intermediar — poate fi probabil atribuit populării termice a stării triplet situată jos.

[O altă clasă de combinații complexe pentacoordinate sînt acelea de forma generală $M^{II}(Ph_2MeAsO)_4(ClO_4)_2$, în care ligandul neutru este $(CH_3)(C_6H_5)_2AsO$, iar $M^{II}=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ [19].] O analiză structurală cu raze X, efectuată asupra combinației de cobalt, indică o structură piramidă pătrată în care un anion ClO_4^- ocupă a cincea poziție de coordinație, funcționînd ca ligand monodentat.

[Altă combinație complexă pentacoordinată a nichelului bivalent, conținînd numai liganzi monodentați, stabilă din punct de vedere al disocierii este $[PhP(OEt)_2]_3Ni(CN)_2$ [20].] Comportarea magnetică și spectrală a

acestei combinații este caracteristica unei structuri bipiramidă trigonală spin-jos.



Pe baza datelor spectrale IR care indică o singură absorbție atribuită frecvenței vibrației de valență $C\equiv N$, combinației $[\text{PhP}(\text{OEt})_2]_3\text{Ni}(\text{CN})_2$ i-a fost atribuită structura indicată, cu grupările cian în poziție trans, axială.

Printre liganzii care pot genera combinații complexe pentacoordinate, un loc important îl ocupă liganzii de tip baze Schiff. Exemple de astfel de combinații sînt tratate în paragraful „Combinații complexe cu baze Schiff”.

- [1] Ciampolini, M. și Speroni, P. *Inorg. Chem.* 5, 45, (1966).
- [2] Westland, A. D. *J. Chem. Soc.* (1965), 3060.
- [3] Sacconi, L. și Bertini, I. *J. Am. Chem. Soc.* 89, 2235, (1967).
- [4] Nyholm, R. S. *Proc. Chem. Soc.* (1961), 273.
- [5] Nyholm, R. S. și Tobe, M. L. *Essays in coordination chemistry*, 1964 edited by Schneider, W.
- [6] Gillespie, R. J. *J. Chem. Soc.* (1963), 4679.
- [7] Hall, D. și Moore, F. H. *Proc. Chem. Soc.* (1960), 256.
- [8] Mair, G. A. Powell, H. M. și Venanzi, L. M. *Proc. Chem. Soc.* (1961), 170.
- [9] Ciampolini, M. și Nardi, N., *Inorg. Chem.* 6, 445, (1967).
- [10] Dori, Z., și Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* 88, 1394, (1966).
- [11] Dori, Z., Eisenberg, R. și Gray, H. B. *Inorg. Chem.* 6, 483, (1967).
- [12] Ciampolini, M. și Nardi, N. *Inorg. Chem.* 5, 1151, (1966); 5, 41, (1966).
- [13] Brewster, J. A., Savage, C. A. și Venanzi, L. M. *J. Chem. Soc.* (1962), 1548;
Brewster, J. A., Dyer, G., Hartley, J. G. și Venanzi, L. M., *J. Chem. Soc.* (1965), 1293.
- [14] Benner, G. S., Hatfield, W. E. și Meek, D. W. *Inorg. Chem.* 3, 1544 (1964).
- [15] Dyer, G. și Meek, D. W. *Inorg. Chem.* 4, 1398, (1965); 6, 149, (1967).
- [16] Porta, P., Powell, H. M., Mawby, R. J. și Venanzi, L. M. *J. Chem. Soc.* (1967), 455.
- [17] Sam, J. La Placa și Plymole, J. A. *Inorg. Chem.* 4, 778, (1966).
- [18] Bertrand, J. A. și Plymole, D. L. *Inorg. Chem.* 5, 879, (1966).
- [19] Lewis, J. *Nature*, 72, 207, (1965).
- [20] Rich, R. A. și Pruett, R. L. *Chem. Comm.* 19, 697, (1966).

COMBINAȚII COMPLEXE CU STRUCTURA TRIGONAL PRISMATICĂ

După cum se știe, stabilirea configurației octaedrice, pentru combinațiile complexe hexacoordinate ale metalelor tranziționale, a reprezentat una din marile realizări în domeniul stereochemiei în secolul al XIX-lea [1]. În diverse lucrări s-a accentuat apoi asupra faptului că o structură trigonal prismatică sau hexagonal plană nu poate reprezenta o structură corectă pentru combinațiile complexe în care ionul metalic central are numărul de coordinație șase.

Datorită acestui fapt, stabilirea — prin metoda difracției de raze X a unei aranjări aproape perfect trigonal prismatice a celor șase atomi donori în jurul ionului metalic central, în combinația $\text{Re}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_3$ — prezintă un interes considerabil. Obținerea acestei combinații a infirmat pentru prima dată ideea unei configurații octaedrice, pentru combinațiile complexe cu număr de coordinație șase. Mai mult, s-a dovedit curînd că această primă excepție de la structura octaedrică, nu este singura.

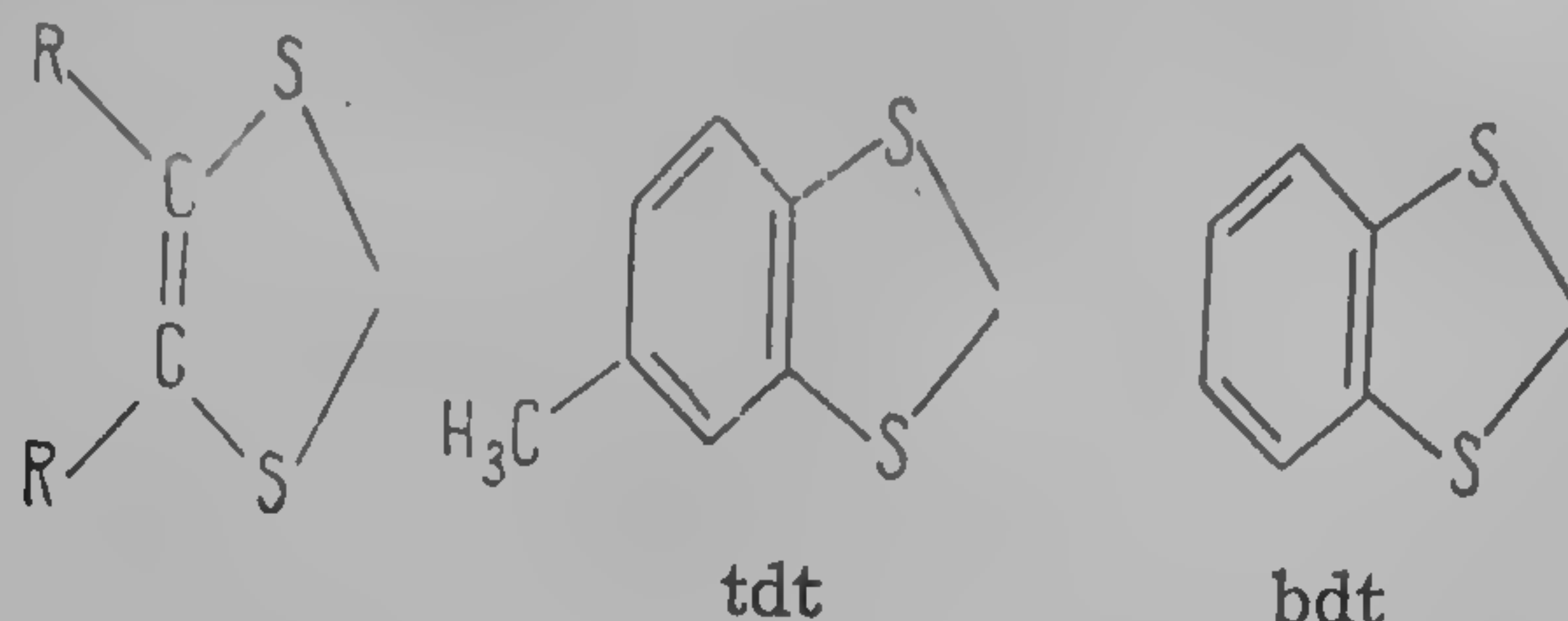
Prepararea și caracterizarea unor combinații complexe hexacoordinate cu configurație trigonal prismatică, conținînd liganzi bidentati, nesaturați cu atomi donari sulf, a adus un aspect nou și fundamental în chimia coordinativă a metalelor tranziționale, adăugînd o nouă mărime la chimia anorganică structurală și deschizînd un domeniu nou de cercetare.

Interesul deosebit pe care-l prezintă aceste combinații se datorește în primul rînd structurii lor, neobișnuite, iar în al doilea rînd faptului, că aceste sisteme — ca și combinațiile complexe plan-pătrate, conținînd aceiași liganzi — suferă ușor reacții de transfer de electroni, în timpul cărora coordinația rămîne neschimbată.

În cele ce urmează se va discuta numai stereochemia acestor combinații complexe hexacoordinate, indicîndu-se tipurile generale de combinații care aparțin acestei clase ca și unele considerații referitoare la factorii care pot contribui la stabilizarea unei astfel de configurații.

Liganzii de la care s-au obținut combinații complexe de acest tip, sînt, în general, α -ditiodicetone și liganzi bidentati înrudiți, derivați de la acestea,

de tipurile indicate mai jos:



R=CN, CF₃, C₆H₅, CH₃, H

iar elementele care funcționează ca ioni metalici centrali în aceste combinații sînt Co, Fe, Ru, Os, Re, Cr, Mo, W și V.

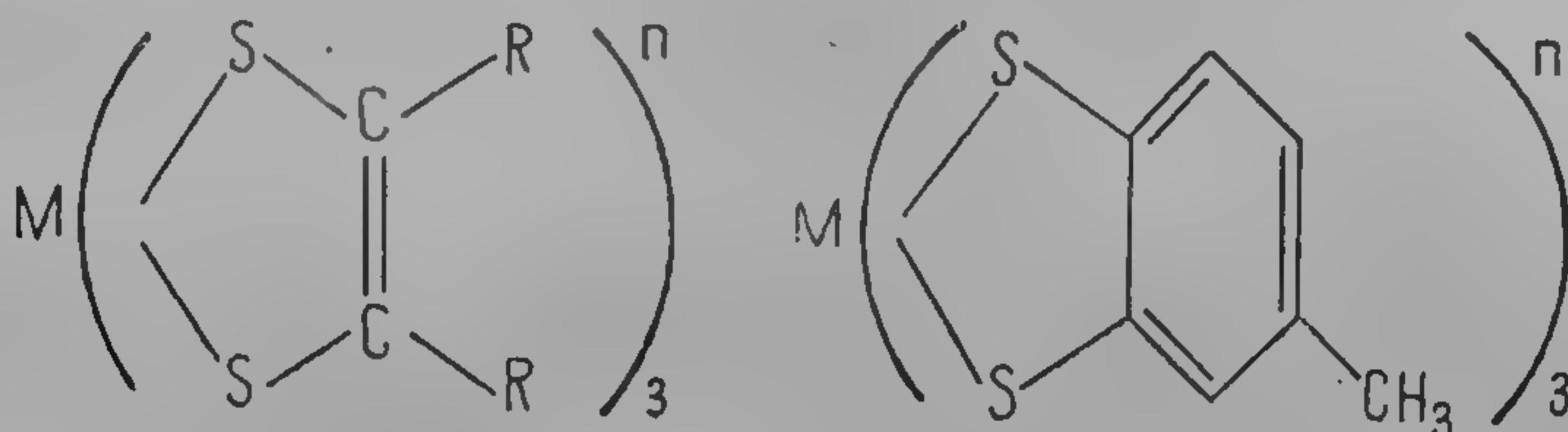
Pentru acești liganzi se folosesc, în general, următoarele prescurtări:

S₂C₂(NC)₂=mnt (maleonitrilditiol)

toluen-3, 4-ditiol=tdt

benzen-1, 2-ditiol=bdt

Combinațiile complexe hexacoordinate, pe care le formează acești liganzi, aparțin următoarelor tipuri generale:

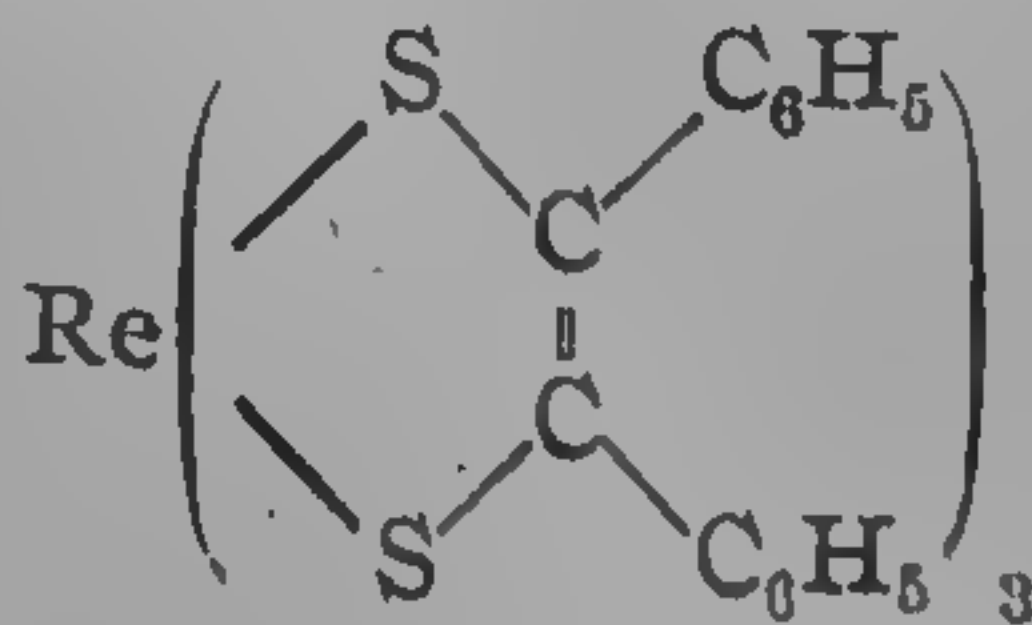


Prezența indicelui n este justificată de faptul că sistemele $M(S_2C_2R_2)_3^n$ se caracterizează prin existența mai multor specii, legate între ele prin reacții de transfer de electroni.

Deoarece în cele ce urmează vor fi discutate numai aspectele referitoare la configurația spațială a acestor combinații, vor fi considerate numai speciile neutre.

O structură trigonal prismatică a fost sugerată prima oară pentru unele combinații complexe ale cobaltului trivalent, cu liganzi bidentați conținînd sulf, pe baza diferenței observate între spectrele electronice ale acestor combinații și acelea ale combinațiilor cu structură tipic octaedrică.

Pentru combinațiile de tipurile indicate mai sus, geometria trigonal prismatică a fost stabilită fie folosind metode directe ca determinări de raze X pe monocristale $Re(S_2C_2Ph_2)_3$, $Mo(S_2C_2H_2)_3$ și $V(S_2C_2Ph_2)_3$, fie folosind metode mai puțin directe.



Astfel, determinînd structura cristalină și moleculară a combinației $\text{Re}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_3$, Eisenberg și Ibers [2] stabilesc că ionul metalic central este înconjurat de șase atomi de sulf echidistanți, într-o coordinație trigonal prismatică. Aceeași coordinație a fost stabilită de Smith [3] pe baza unei analize structurale cu raze X pentru combinația $\text{Mo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_2)_3$, iar de Eisenberg și colaboratorii [5] pentru combinația $\text{V}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_3$.

Pentru alte combinații de acest tip coordinația trigonal prismatică a fost stabilită pe baza izomorfismului — stabilit prin măsurători de raze X — ca și pe baza măsurătorilor spectroscopice.

Astfel, de exemplu, izomorfismul combinațiilor $\text{Cr}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_3$ și $\text{V}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_3$ — stabilit prin măsurători de raze X — este interpretat ca indicînd aceeași structură în stare solidă pentru ambele combinații, adică permite atribuirea unei structuri trigonal prismatice combinației $\text{Cr}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_3$.

Pe de altă parte, faptul că în soluție de cloroform, spectrele electronice ale celor două combinații considerate sînt practic identice cu spectrele lor în stare solidă, arată că în ambele cazuri, structura trigonal prismatică este menținută și în soluție. Compararea mai departe a spectrului de absorbție al combinației $\text{V}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_3^-$ cu acela al combinației izoelectronice $\text{Cr}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_3$, permite atribuirea aceleiași coordinații trigonal prismatice și compusului anionic.

Măsurători de același gen indică o structură analogă și pentru combinațiile cu formulele generale $\text{M}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_3$, $\text{M}(\text{tdt})_3$ și $\text{M}(\text{bdt})_3$ în care M este Re, W și Mo.

Pe baza datelor structurale existente se pot face unele aprecieri asupra factorilor care contribuie la stabilizarea geometriei trigonal prismatice.

Datele obținute pentru combinațiile $\text{V}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_3$, $\text{Re}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_3$ și $\text{Mo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_2)_3$ arată că dimensiunile medii ale prisme sînt uimitor de asemănătoare pentru toate aceste combinații.

Concluzia deosebit de importantă și interesantă, care se desprinde din examinarea acestor trei structuri, este valoarea practic constantă în jur de $3,07 \text{ \AA}$ a mediei distanței S-S interligand, independent de metalul central considerat.

Pentru cele trei combinații considerate mai sus această distanță are valorile: $3,064 \text{ \AA}$ pentru combinația $\text{V}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_3$, $3,050 \text{ \AA}$ pentru $\text{Re}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_3$ și $3,11 \text{ \AA}$ pentru $\text{Mo}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_2)_3$.

Valoarea medie a distanței S-S se găsește în același domeniu, $3,05-3,11 \text{ \AA}$, independent nu numai de natura ionului metalic central, ci și de geometria coordinației, după cum s-a constatat din determinările structurale efectuate asupra diverselor combinații plan-pătrate, conținînd liganzi de același tip.

Distanța S-S medie observată este relativ mică pentru atomi nelegați ai liganzilor și pare a indica prezența în aceste combinații a unor forțe de legătură între atomii donori (interligand) considerabil mai puternice, decît cele care apar în sistemele clasice [4] (plane, tetraedrice sau octaedrice).

În felul acesta, legătura S-S devine un factor important în stabilizarea coordinației trigonal prismatice, iar constatarea importantă, că lungimea legăturilor Re-S și Mo-S ($2,325$, respectiv $2,33 \text{ \AA}$) nu este mult mai mare

decît lungimea legăturii V-S, este interpretată ca o consecință a rolului acestei legături în structura considerată.

Este posibil ca acești liganzi bidentati cu atomi donori sulf, care după cum s-a constatat, stabilizează configurația plan-pătrată, pentru un număr mare de ioni metalici centrali, cu structuri electronice neobișnuite, să stabilizeze — în combinațiile complexe cu număr de coordinație șase — structura trigonal prismatică, pentru o varietate tot atît de mare de ioni metalici.

- [1] Werner, A. Z. *Anorg. Chem.*, 2, 267 (1893).
- [2] Eisenberg, R. și Ibers, J. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 3776, (1965); 88, 2874, (1966).
- [3] Smith, A. E., Schrauzer, G. N., Mayweg, V. P. și Heinrich, W. *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 5798, (1965).
- [4] Stiefel, I. *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 2956, (1966).
- [5] Eisenberg, R., și Gray, B. *Inorg. Chem.*, 6, 1844, (1967).

COMBINAȚII COMPLEXE CU NUMERE DE COORDINAȚIE MAI MARI DECÎT ȘASE

Posibilitatea unui ion metalic dat de a realiza o structură cu număr de coordinație înalt nu este susceptibilă de o interpretare teoretică riguroasă.

Cu toate acestea s-a constatat că formarea unor astfel de combinații este, în general, favorizată de atracția electrostatică între un ion metalic central pozitiv și liganzi încărcăți negativ, sau molecule polare. Pe de altă parte însă tendința pentru numere de coordinație mari este limitată de repulsia sterică și electrostatică între liganzi.

Din datele existente în literatura de specialitate referitoare la chimia combinațiilor complexe cu coordinație înaltă se ajunge la concluzia că liganzii cei mai potriviți pentru obținerea unor astfel de combinații pot fi grupați în următoarele categorii: (a) atomi cu volum mic ca fluorul sau hidrogenul (ionul ReH_9^{2-} reprezintă cel mai bun exemplu pentru hidrogen ca ligand într-o specie cu coordinație înaltă), (b) alți atomi metalici (ca, de exemplu, în $\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}^{2-}$, $\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}^{2+}$ și borani); și (c) liganzi polidentăți. Liganzii de tipul (b) sînt în general convenabili pentru elementele mai ușoare, unde orbitalele disponibile din punct de vedere energetic sînt considerabil limitate și singura cale pentru realizarea unui număr de coordinație înalt este formarea legăturilor policentrice.

În cele ce urmează vor fi descrise cîteva tipuri de combinații complexe cu numere de coordinație mai mari decît șase care au fost obținute și caracterizate prin diverse metode.

1. COMBINAȚII COMPLEXE CU NUMĂR DE COORDINAȚIE OPT, CONȚINÎND LIGANZI BIDENTAȚI CU ATOMI DONORI OXIGEN

Pe baza momentelor magnetice și a spectrelor de absorbție în domeniul vizibil și ultraviolet o serie de combinații conținînd ionul complex $[\text{Co}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$, preparate cu cîteva ani în urmă au fost descrise ca posedînd

o structură tetraedrică. Cercetările efectuate ulterior, asupra unor combinații înrudite, au condus la concluzia că în acest ion grupările NO_3^- pot să funcționeze ca liganzi bidentati, cu un astfel de aranjament al atomilor de oxigen în jurul ionului metalic central încât să producă un câmp de simetrie aproximativ tetraedrică chiar dacă dispoziția reală a atomilor de oxigen nu ar avea această configurație.

Determinînd structura moleculară a combinației $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2 [\text{Co}(\text{NO}_3)_4]$ pe monocristale, Cotton și Bergmann [1] au stabilit că fiecare ion azotat funcționează ca un ligand bidentat și prin urmare ionul metalic central are numărul de coordinație opt.

După cum indică aceste măsurători structurale, coordinarea celor patru liganzi la ionul metalic central se face astfel încît din cele opt legături $\text{Co}-\text{O}$, patru sînt mai scurte (fiind cuprinse între 2,03 și 2,11 Å) și definesc un bisfenoid alungit în timp ce celelalte patru legături sînt mai lungi (anume două de 2,36 și două de 2,54 Å) și definesc un bisfenoid turtit neregulat. Pe baza acestei structuri se poate explica în mod satisfăcător asemănarea observată între spectrele de absorbție în domeniul vizibil și susceptibilitățile magnetice ale acestei combinații și ale unei combinații de cobalt cu structură tetraedrică.

Din rezultatele obținute pe această cale, ca și din alte date existente în literatură, autorii stabilesc un principiu structural interesant, care scoate în evidență anumite caracteristici ale sistemului ligand considerat, caracteristici, care pot fi responsabile pentru apariția unei astfel de coordinații.

Conform acestui principiu, un ligand poliatomic în care doi atomi echivalenți din punct de vedere chimic se găsesc mult mai aproape unul de altul, decît în cazul în care aceștia ar fi independenți, interacționează prin ambii atomi în așa fel încît pozițiile medii ale perechilor de atomi sînt situate aproximativ, la vîrfurile unuia din poliedrele de coordinație obișnuite (octaedru, tetraedru).

Acest principiu structural reprezintă generalizarea unei observații făcute anterior (2), anume că în combinațiile de tipul $\text{Co}(\text{R}_3\text{PO})_2(\text{NO}_3)_2$, fiecare ion azotat bidentat ocupă ca un întreg, un vîrf al unui tetraedru distorsionat, în jurului ionului de cobalt.

În ionul $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$, acest lucru se manifestă prin faptul că centrele ionilor azotat coordinați la ionul metalic central prin intermediul a doi atomi de oxigen, sînt situate la vîrfurile unui tetraedru turtit.

În aceste condiții, ionul metalic central se găsește într-un câmp aproximativ tetraedric, ceea ce concordă cu datele magnetice și spectroscopice, obținute pentru aceste combinații.

Datorită structurii interne a ionului azotat, patru din distanțele $\text{O}\dots\text{O}$ sînt foarte scurte ($\sim 2,1$ Å), ceea ce permite aranjarea unui număr așa de mare de atomi de oxigen în jurul ionului metalic central, cu menținerea celorlalte contacte $\text{O}\dots\text{O}$ la o distanță egală, sau aproape egală cu suma normală a razelor neliaante. Acest fapt este considerat a fi factorul important în realizarea unei astfel de structuri.

Caracteristici structurale asemănătoare pot fi realizate și în alte sisteme — cu alți liganzi și alți ioni metalici.

Astfel, analogia observată în comportarea magnetică și spectrală a combinațiilor $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Co}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ și $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]$ permite atribuirea unei structuri octacoordinate și primei combinații.

Datorită faptului că în ionul $[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]^{3-}$, distanțele $\text{O} \dots \text{O}$ scurte sînt numai de $1,41 \text{ \AA}$ — în comparație cu $\sim 2,1 \text{ \AA}$ în ionul $[\text{Co}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$ — structura realizată de acesta este mult mai regulată. Astfel, toate distanțele $\text{Cr}-\text{O}$ sînt într-un domeniu de $0,1 \text{ \AA}$, iar centrele celor patru grupări O_2^{2-} formează un tetraedru ușor turtit.

În combinația $\text{Co}[(\text{CH}_3)_3\text{PO}]_2(\text{NO}_3)_2$ [3], în care la ionul metalic central sînt coordinați numai șase atomi de oxigen, ambii atomi de oxigen ai fiecărei grupări azotat sînt aproximativ echidistanți de ionul metalic. În combinația $\text{Mg}_3\text{Ce}_2(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, fiecare ion de ceriu este înconjurat de șase ioni NO_3^- , fiecare funcționînd ca un ligand bidentat. Numărul de coordinație real al ceriului în această combinație este astfel 12. Centrele perechilor de atomi de oxigen coordinați sînt situate însă aproximativ la vîrfurile unui octaedru [4].

Alte combinații complexe, cu numărul de coordinație opt, analoge celor discutate mai sus, sînt acelea care conțin ca ligand bidentat ionul NO_2^- .

Deși combinații, corespunzînd formulei generale $(\text{cation})_2\text{M}(\text{NO}_2)_4$ sînt cunoscute de mult (de exemplu, $\text{K}_2\text{M}(\text{NO}_2)_4$, $\text{M}=\text{Pd}$ sau Pt) datele structurale referitoare la stereochemia lor sînt totuși limitate.

Goodgame și Hitchmann [5] au preparat o serie de combinații conținînd anionii $\text{M}(\text{NO}_2)_4^{2-}$, unde $\text{M}^{\text{II}}=\text{Mn}$, Co , Cu și Zn .

Pe baza datelor obținute din spectrele IR și electronice ca și a determinărilor magnetice s-a ajuns la concluzia că ionii complecși $\text{M}(\text{NO}_2)_4^{2-}$ unde $\text{M}^{\text{II}}=\text{Mn}$, Cd , Hg adoptă o structură diferită de aceea a ionilor $\text{M}(\text{NO}_2)_4^{2-}$, unde $\text{M}^{\text{II}}=\text{Co}$, Cu , Zn . Astfel s-a stabilit, de exemplu, că în ionii complecși $\text{Mn}(\text{NO}_2)_4^{2-}$ și $\text{Co}(\text{NO}_2)_4^{2-}$ grupările nitrit funcționează ca liganzi bidentati, realizînd o coordinare destul de simetrică în primul compus și nesimetrică în ultimul.

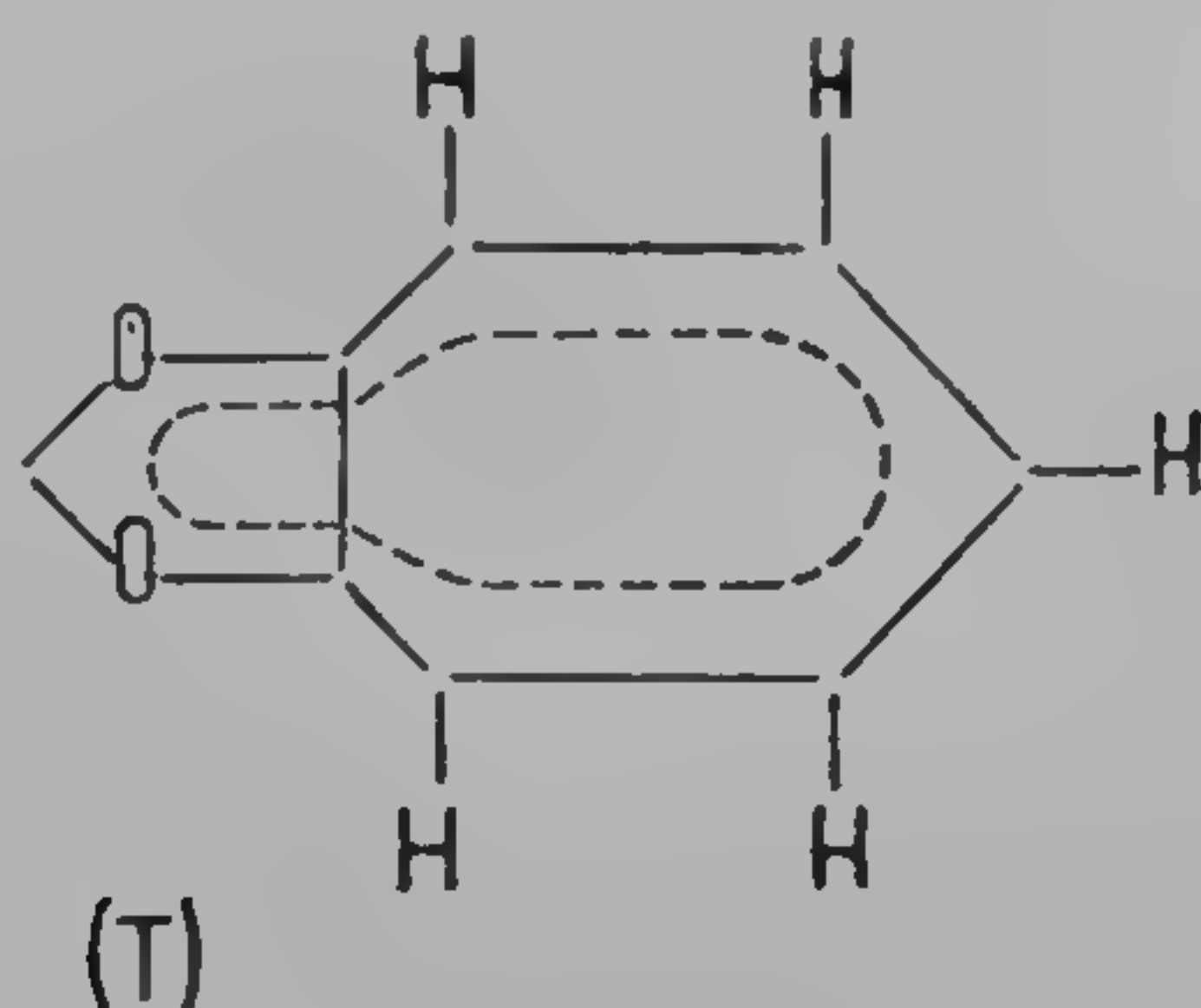
Spectrul de absorbție electronic și momentul magnetic al combinației (o cat) $\text{Co}(\text{NO}_2)_4$ (unde o cat = [o-xililen bi(trifenilfosfonium)] $^{2+}$) sînt foarte asemănătoare cu acelea observate pentru combinația $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{Co}(\text{NO}_3)_4$, ceea ce ar indica o vecinătate asemănătoare a ionului metalic central, în cele două combinații.

Valorile frecvențelor de valență $\text{N}-\text{O}$ pentru ionul $\text{Co}(\text{NO}_2)_4^{2-}$ pot fi de asemenea interpretate pe baza unei structuri cu grupări NO_2^- bidentate, dar cu o legătură $\text{Co}-\text{O}$ mai scurtă decît cealaltă.

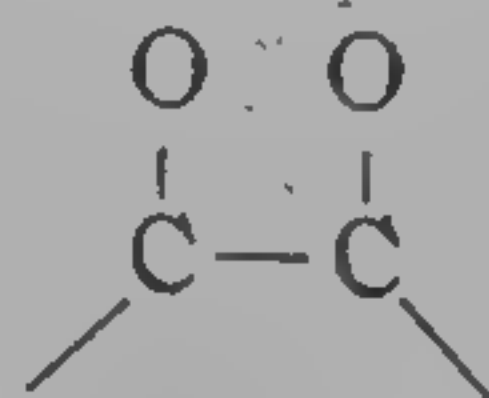
Datele referitoare la ionii complecși de cupru și zinc indică coordonarea anionilor NO_2^- prin oxigen, dar nu sînt suficiente pentru a arăta dacă acești ioni sînt monodentați sau funcționează ca liganzi bidentati într-o coordonare nesimetrică.

Deși, în general, factorii sterici împiedică realizarea numerelor de coordinație mari în combinațiile complexe conținînd liganzi polidentati, cu

toate acestea, cu anumiți liganzi s-au realizat astfel de combinații. Un ligand bidentat, care din punct de vedere structural este deosebit de indicat pentru formarea structurilor cu numere de coordinație înalte, este anionul derivat de la tropolonă, cu formula:

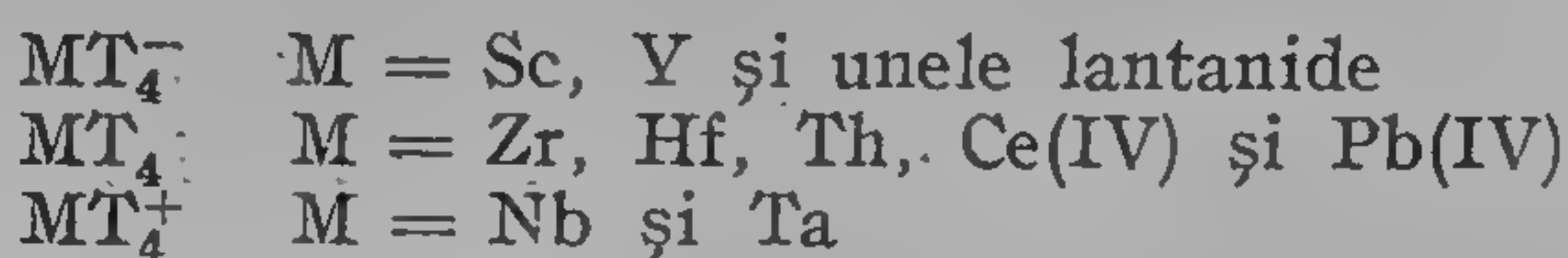


Posibilitatea acestui ligand de a genera combinații complexe cu numere de coordinație înalte este atribuită compactității lui, consecință a structurii coplanare a ciclului, ca și rigidității grupării lui funcționale:



Stabilitatea deosebită a chelaților conținând acest ligand ar putea fi atribuită sistemului π delocalizat.

Muettert et al. și Wright [6] au preparat și au studiat proprietățile unei serii de combinații complexe, conținând anionul tropolonă, cu următoarele elemente: Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Th, V, Nb, Ta, lantanide, In, Sn, și Pb. S-au obținut astfel combinații complexe, care aparțin următoarelor tipuri generale:



ca și unele combinații mixte.

O caracteristică a unor chelați cu tropolonă este culoarea lor intensă. Pentru unele combinații autorii atribuie culoarea unui transfer de electroni de la ligand la ionul metalic central. În cazul combinațiilor de ceriu și plumb tetravalent, intens colorate, contribuția unui astfel de proces pare evidentă. Ușurința cu care are loc acest transfer de electroni în combinațiile considerate, contribuie fără îndoială și la scăderea stabilității termice. Spre deosebire de acestea, combinațiile în care ionul metalic central este zirconiu, hafniu și toriu tetravalent, mult mai rezistente la reducere, sînt aproape incolore și se caracterizează printr-o stabilitate considerabilă.

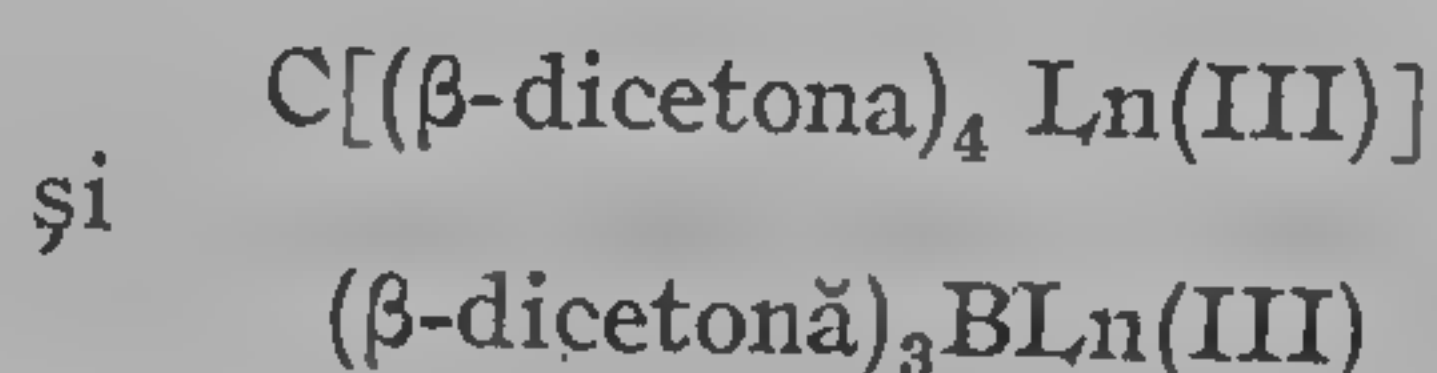
În unele combinații, conținând acest ligand, ca cele de tipul trichelaților de itriu și lantanide, atomii de oxigen ai anionului tropolonei chelate, par să fie tricoordinați.

Din cercetările efectuate asupra acestor combinații se ajunge la concluzia că pentru elementele din grupele principale, proprietatea de a forma cu acest ligand chelați cu numere de coordinație mai mari decît șase apare numai în perioada a patra — indiu și staniu, configurație d^{10} . Pentru elementele din subgrupe, tendința către o coordinație mai înaltă apare mai devreme, și anume în perioada a treia scandiu, ScT_4^- și titan, TiT_3Cl , configurație d^0 . Pentru elementele din grupa a treia, perioadele a patra și a cincea, trichelații conținînd acest ligand nu par să fie combinații discrete și proprietățile lor în stare solidă pot fi explicate numai pe baza unei structuri polimere, cu ioni metalici hepta- sau octacoordinați (Y, La și unele lantanide). Comportarea acestor combinații este total diferită de aceea a trichelaților de rodiiu și indiu. Rezultatele obținute folosind acest ligand arată în mod clar tendința mai mare pentru numere de coordinație înalte a ionilor metalici cu configurație d^0 , față de ionii cu configurație d^{10} .

Altă clasă de combinații complexe în care s-au realizat coordinații mai mari decît șase sînt chelații cu β -dicetone.

Structura octacoordinaată a chelaților de zirconiu, hafniu, toriu și ceriu cu β -dicetone este bine cunoscută.

Bauer și colaboratori [7] au preparat două serii de combinații complexe cu număr de coordinație opt, ale lantanidelor cu β -dicetone, de forma generală:



(în care C este un cation de amoniu substituit, B este un ligand bidentat neutru și Ln este europiu, gadolinu sau terbiu.)

Datele chimice și spectroscopice arată că în combinațiile complexe de primul tip, cei opt atomi de oxigen sînt practic echivalenți și că ionii metalici centrali au numărul de coordinație opt.

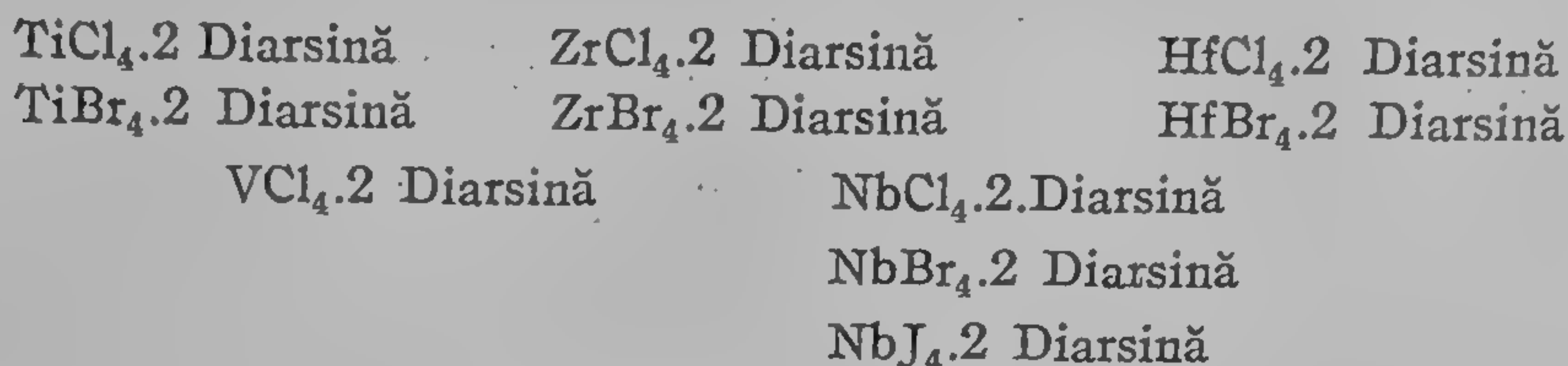
Studiile efectuate în acest domeniu au arătat că unii ioni trivalenți ai lantanidelor pot să realizeze un număr de coordinație mai mare decît șase, chiar în soluție.

O structură cu număr de coordinație opt a fost stabilită — prin determinări structurale — [8] și pentru combinația Y $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, în care ionul metalic coordonează trei anioni ai acetilacetonei și două molecule de apă.

2. COMBINAȚII COMPLEXE CU LIGANZI BIDENTAȚI CONȚINÎND ARSEN

Un alt ligand bidentat pentru care s-a constatat proprietatea de a stabili, în combinațiile complexe ale elementelor din grupele a patra și a cincea, structuri cu coordinație înaltă (șapte și opt) este *o*-feni-

leu bi-dimetilarsina, $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(AsMe}_2)_2$ (Diarsina). Au fost obținute combinații complexe octacoordinate de forma generală $\text{MX}_4 \cdot 2$ Diarsină (9,10), și anume:



Nyholm și Fergusson [11] au semnalat de asemenea obținerea unor cationi complecși monovalenți de tehneciu și reniu de forma $[\text{MX}_4 \cdot 2 \text{ Diarsina}]^+$, unde X este Cl^- sau Br^- .

Combinațiile complexe de niobiu, menționate mai sus, par să fie primele în care s-a stabilit o structură octacoordinată pentru acest element și printre foarte puținele combinații de niobiu tetravalent paramagnetice.

Folosind același ligand Clark și colaboratorii [12] au obținut și combinații complexe de forma generală



în care M este niobiu sau tantal.

Pe baza proprietăților lor (substanțele sînt izomorfe, diamagnetice, monomere, neconducătoare) li s-a atribuit o structură heptacoordinată.

Faptul că, în ultima vreme combinațiile complexe cu structură octacoordinată au devenit tot mai frecvente, a stimulat cercetarea factorilor care controlează geometria poliedrului de coordinație în aceste combinații.

Datele existente referitoare la configurația combinațiilor complexe cu număr de coordinație opt indică prezența a numai două din diversele aranjamente posibile a celor patru liganzi bidentati în jurul unui atom metalic central. Acestea sînt configurația antiprismă pătrată (D_2) care apare, de exemplu, în combinația $\text{Zr}(\text{acac})_4$, în stare solidă și configurația dodecaedrică (D_{2d}), care apare, de exemplu, în ionul complex $[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{4-}$, în stare solidă.

Încercînd să stabilească factorii care determină forma poliedrului de coordinație într-o combinație complexă cu număr de coordinație opt, Parish și Perkins [13] calculează energiile relative de repulsie ligand-ligand pentru cele două configurații antiprismă pătrată și dodecaedru.

Energiile calculate sînt foarte asemănătoare, ele nu diferă prin mai mult decît circa 0 kcal/mol — configurația antiprismă fiind, în general, mai stabilă.

Deși efectul de ecranare al ionului metalic central nu poate fi apreciat în mod exact, se poate afirma că acesta are o contribuție importantă numai în cazul unor interacții electrostatice, adică într-o combinație complexă cu caracter polar apreciabil.

Luarea în considerare a acestui efect, care se manifestă prin reducerea contribuției interacțiilor între liganzii separați prin ionul metalic, conduce la concluzia că într-o combinație complexă cu caracter puternic polar, configurația dodecaedrică poate fi stabilizată prin câteva kcal/mol.

Energiile de stabilizare în câmp cristalin, calculate pe baza unui model de sarcini punctiforme, pentru cele două configurații, sînt de asemenea asemănătoare.

Diferențele de energie între cele două configurații fiind, în general, mici pare puțin probabil ca efectele de repulsie, prin ele înșile, să determine forma poliedrului de coordinație caracteristic combinației complexe date cu număr de coordinație opt.

Combinațiile complexe puternic polare, pentru care configurația dodecaedrică (sau cubică) poate fi stabilizată considerabil prin efecte coulombiene față de structura antiprisma, par să reprezinte excepții posibile de la afirmația făcută mai sus.

Fără îndoială că pe lîngă repulsia ligand-ligand care în unele cazuri poate avea o contribuție importantă la fixarea stereochemiei acestor combinații, alte efecte ca legătură π pot fi la fel de importante.

- [1] Cotton, F. A. și Bergman, J. G. *J. Am. Chem. Soc.* 86, 2941, (1964).
- [2] Cotton, F. A., Goodgame, D. M. L. și Soderberg, R. H., *Inorg. Chem.*, 2, 1162, (1963).
- [3] Cotton, F. A. și Soderberg, R. N., *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 2402, (1963).
- [4] Zalkin, A., *J. Chem. Phys.*, 39, 2881, (1963).
- [5] Goodgame, D. M. L. și Hitchman, M. A. *J. Chem. Soc.*, (1967), 612.
- [6] Muetterties, E. L. și Wright, C. M. *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 4706, (1965).
- [7] Bauer, H., Blanc, J. și Ross, D. L. *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 5125, (1964).
- [8] Cunningham, J. A., Sands, D. E. și Wagner, W. F. *Inorg. Chem.*, 6, 499, (1967).
- [9] Clark, R. J. H., Lewis, J. și Nyholm, R. S. *J. Chem. Soc.*, (1962), 2460.
- [10] Clark, R. J. H., Kepert, D. L., Lewis, J. și Nyholm, R. S. *J. Chem. Soc.*, (1965), 2865.
- [11] Fergusson, J. E. și Nyholm, R. S., *Chem. and Ind.*, 1958, 1555.
- [12] Clark, R. J. H., Kepert, D. L. și Nyholm, R. S. *J. Chem. Soc.*, (1965), 2877.
- [13] Parish, R. V. și Perkins, P. G. *J. Chem. Soc.*, (1967), 345.

ECHILIBRE CONFIGURAȚIONALE

Stereochimia unor combinații complexe ale metalelor tranziționale bivalente ca nichel și cobalt, — tetracoordinate pe baza formulării lor celei mai simple, este foarte frecvent complicată, atât în soluție cât și în faza solidă, de procese de asociere intermoleculară sau chelare intramoleculară suplimentară, sau prin stabilirea unor echilibre structurale, în soluții de solvenți care nu coordonează.

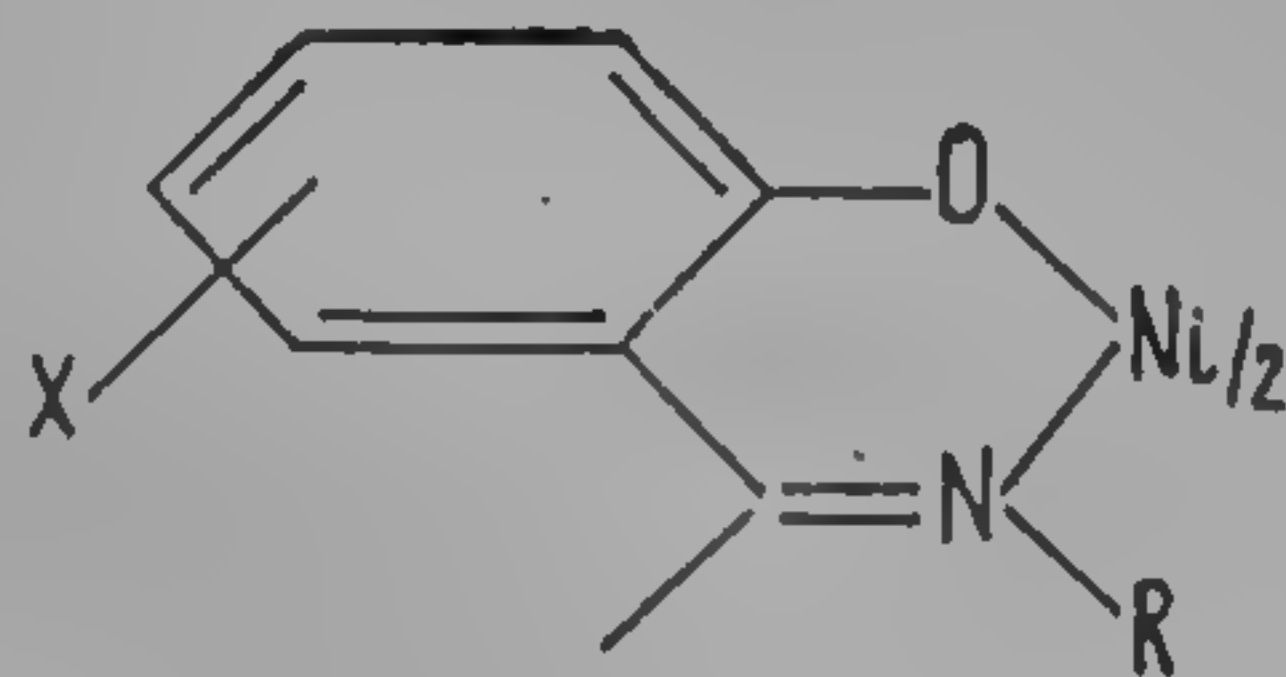
Echilibrele structurale cele mai frecvent întâlnite în soluțiile sau topiturile unor astfel de combinații complexe, anume echilibrul de asociere și echilibrul plan pătrat-tetraedric, sînt însoțite de modificarea stării de spin a sistemului, conducînd astfel la o comportare magnetică anormală pentru combinațiile respective.

În cele ce urmează vor fi considerate mai îndeaproape aceste echilibre structurale ca și influența lor asupra comportării magnetice a combinațiilor complexe.

1. ECHILIBRE DE ASOCIERE

Dintre combinațiile complexe pentru care, asemenea asocieri intermoleculare au fost bine stabilite, fac parte combinațiile nichelului bivalent cu salicilaldimine N-alchil substituie și β -dicetone.

[Datorită comportării lor magnetice anormale, combinațiile complexe ale nichelului cu salicilaldimine, N— substituie, de forma generală:



au fost obiectul a numeroase cercetări. Willis și Mellor [1] au observat că unele combinații complexe de tipul indicat mai sus, anume $\text{Ni}(\text{HO-Sal})_2$ și $\text{Ni}(\text{Me-Sal})_2$, ambele diamagnetice în stare solidă devin parțial paramagnetice în cloroform, și complet paramagnetice în piridină. În cloroform, momentele magnetice ale acestor combinații variază între 1,1 și 2,2 M.B., în timp ce în piridină momentul magnetic este 3,1 M.B. pentru ambele combinații.

Paramagnetismul acestor combinații în piridină s-a explicat ușor pe baza echilibrului:



care la temperatura camerei este aproape complet deplasat spre dreapta.

Introducerea unui component axial, în urma acestei interacții solvent-solvat, conduce la o stare fundamentală triplet, ceea ce explică paramagnetismul observat.

Izolarea speciilor hexacoordinate, cu piridină în stare solidă [2] ca și posibilitatea de interpretare a spectrelor lor de absorbție în domeniul vizibil, pe baza unei simetrii aproape octaedrice, au adus o dovadă suplimentară pentru explicarea propusă, referitor la comportarea magnetică anormală a acestor combinații.

[Dacă interpretarea paramagnetismului acestor combinații în soluție de piridină pare relativ simplă, originea paramagnetismului în solvenți care nu coordonează, este mai puțin evidentă. O primă explicație a acestei comportări presupune existența unui echilibru configurațional dependent de temperatură și concentrație, între specii plane (diamagnetice) și tetraedrice (paramagnetice). A doua explicație presupune că perturbarea axială slabă, produsă de moleculele solventului, coboară o stare triplet în interiorul domeniul termic.

Conform acestei interpretări, speciile existente în soluție au o structură plană, comportarea magnetică anormală fiind o consecință a populării dependente de temperatură a unei stări fundamentale singlet și a unei stări triplet superioare, accesibilă termic. Pe baza unei asemenea interpretări se prevede că proprietățile magnetice și spectrale ale combinațiilor respective la o temperatură dată să fie independente de concentrația soluției.

Determinările efectuate asupra susceptibilității magnetice a combinației $\text{Ni}(\text{Me-Sal})_2$ în cloroform și benzen indică o creștere a momentului magnetic cu concentrația [3].

Dependența momentului magnetic de concentrație, în solvenți care nu coordonează, determinări de greutate moleculară ca și studii de rezonanță magnetică nucleară (r.m.n.), au stabilit că cel puțin în unele cazuri, factorul determinant al paramagnetismului observat la soluțiile combinațiilor de acest tip este asocierea intermoleculară.

Această asociere intermoleculară, care este o consecință a interacțiunii solvat-solvat, are un efect considerabil asupra comportării magnetice a combinațiilor respective.

Proprietățile generale ale soluțiilor acestor combinații și în special, comportarea lor magnetică anormală pot fi explicate pe baza unui echilibru de asociere de forma:



care se stabilește ca rezultat al coordinării atomilor donori ai unor molecule de către ionul metalic central al altei molecule, în așa mod încît ionul metalic central al fiecărei molecule să realizeze o coordinare pseudooctaedrică sau cel puțin pentacoordinată.

Nu s-a stabilit dacă speciile asociate ale combinației $\text{Ni}(\text{Me-Sal})_2$ sînt dimeri sau agregate mai înalte. Independent însă de natura detaliată a acestor specii asociate, pentru stabilizarea unei stări fundamentale triplet, este necesar să se realizeze o structură în care ionul metalic central este cel puțin pentacoordinat.

Combinația $\text{Ni}(\text{Me-Sal})_2$ prezintă un paramagnetism parțial chiar în stare topită. La încălzire substanța se transformă într-un produs paramagnetic, probabil cu structură octaedrică polimeră.

În același mod s-a explicat comportarea magnetică anormală a combinațiilor complexe ale nichelului bivalent cu N-alchil salicilaldimine. În soluțiile acestor combinații, în solvenți care nu coordonează se stabilește un echilibru dependent de temperatură, solvent și concentrație, între specii diamagnetice monomere și specii paramagnetice asociate, în care starea triplet a unora sau a tuturor ionilor de nichel, este stabilizată prin interacții axiale.

Astfel, combinațiile complexe, pentru care $R = \text{Et}$, $n\text{-Pr}$, $n\text{-Bu}$, $n\text{-pentil}$, benzil și alil sînt complet paramagnetice la temperatura camerei în piridină, în timp ce în benzen și cloroform, posedă un moment magnetic care variază de la 0,2—1,0 M.B.; pentru o temperatură dată, momentele magnetice variază cu concentrația. Existența speciilor asociate a fost stabilită și direct prin determinări de greutate moleculară.

Pe baza datelor magnetice obținute se ajunge la concluzia unui grad de asociere considerabil mai mare pentru combinația $\text{Ni}(\text{Me-Sal})_2$, decît pentru combinațiile în care R este un n -alchil. Această comportare este în concordanță cu structura de dimer produsă pentru speciile asociate, deoarece în aceste condiții, interacția laterală între monomeri trebuie să fie influențată de particularitățile sterice ale radicalului R .

Alte rezultate, care pot fi privite ca o dovadă a relației între paramagnetismul soluției unor combinații complexe ale nichelului bivalent și asocierea moleculară, sînt acelea referitoare la combinațiile analoge celor menționate mai sus, dar conținînd ca liganzi salicilaldimine N-aril substituie.

Cercetările efectuate asupra comportării magnetice și spectrale a combinațiilor de acest tip în solvenți care nu coordonează, au arătat [4] pe de o parte prezența speciilor monomere plane și a speciilor asociate paramagne-

tice, iar pe de altă parte posibilitatea de conversie, la temperaturi ridicate, la modificarea tetraedrică [5].

Aceste cercetări au arătat că proprietățile magnetice și spectrale ale soluțiilor acestor combinații și prin urmare gradul asocierii lor moleculare pot fi controlate de natura substituenților și a poziției lor în porțiunea aril al moleculei.

Astfel combinațiile în care R este fenil, sau fenil *p*-substituit sînt fie diamagnetice, fie complet paramagnetice, în stare solidă. Independent însă de natura lor în fază solidă, în soluție aceste combinații sînt puternic paramagnetice (momentul magnetic fiind cuprins între 2,8 și 3,1 M.B.) și prin urmare puternic asociate.

Combinațiile complexe în care R este fenil *m*-substituit, paramagnetice în stare solidă, — sînt de asemenea puternic paramagnetice în soluție (momentul magnetic fiind cuprins între 3,2 și 3,3 M.B.), deci puternic asociate.

Combinațiile complexe în care R = aril *o*-substituit (R = *o*-tolil, α -naftil 2,4 și 2,5- $C_6H_3Me_2$) diamagnetice în stare solidă sînt monomeri și diamagnetice sau foarte slab paramagnetice (≤ 1 M.B.) în soluție. În intervalul de temperatură de la 25° la 180°, aceste soluții nu arată nici o caracteristică spectrală care să poată fi atribuită speciilor tetraedrice sau asociate. Prezența unui substituent în poziție orto, pare să împiedice asocierea, prin menținerea ciclului fenil, aproximativ normal la planul ciclului chelat.

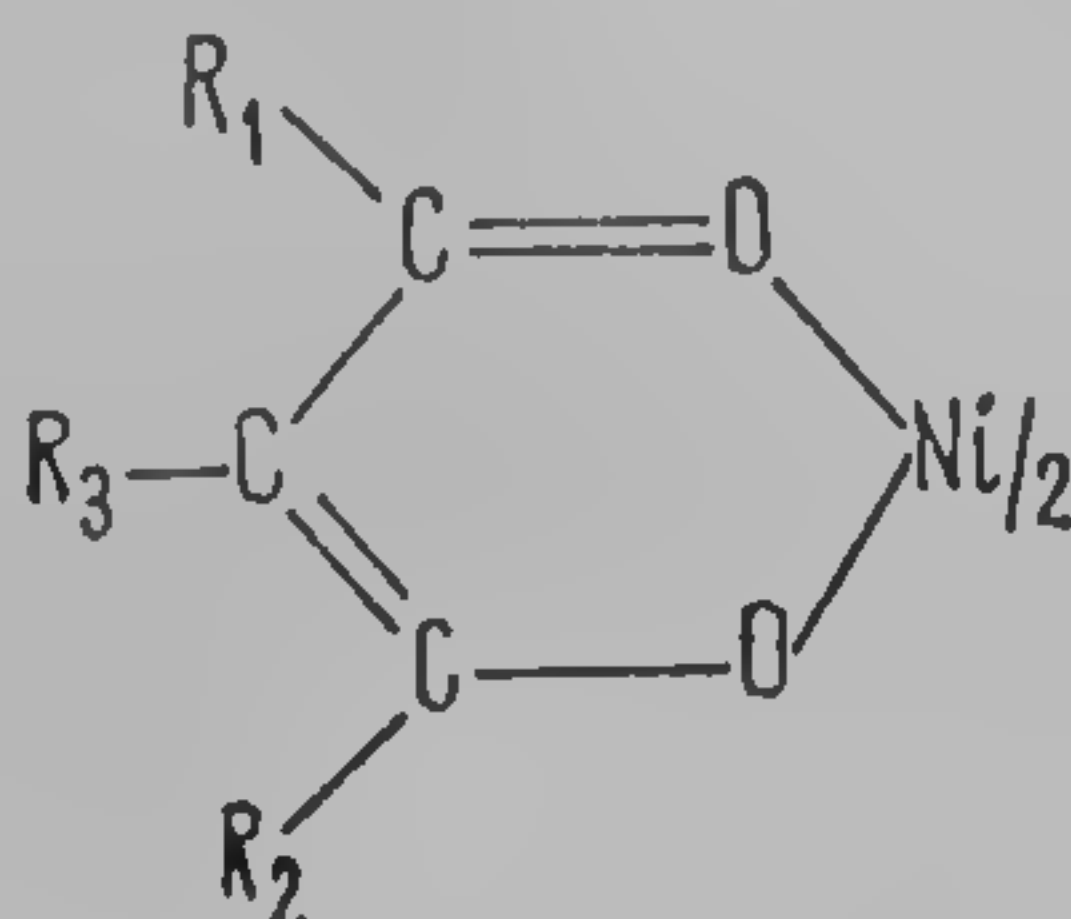
Cea de-a doua categorie de combinații complexe, care prezintă o comportare magnetică anormală, explicată pe baza unui mecanism de asociere intermoleculară, cuprinde combinații complexe cu β -dicetone. Dintre acestea cea mai bine caracterizată este acetilacetonatul de nichel, $Ni(acac)_2$ ca și o serie de combinații complexe cu β -dicetone substituite. Determinările de raze X, efectuate asupra combinației $Ni(acac)_2$ în stare solidă au stabilit o structură de trimer în care unii din atomii de oxigen ai ligandului servesc ca punți între ionii de nichel, în așa fel încît toți ionii metalici centrali devin coordinați octaedric.

Determinări de greutate moleculară în solvenți care nu coordonează, arată că aceste unități structurale trimere se mențin și în aceste condiții. Momentul magnetic al acestei combinații atît în stare solidă cît și în soluție de benzen are o valoare de $\mu_{ef}=3,2$ M.B.

Spectrele de absorbție ale soluțiilor acestei combinații în solvenți care nu coordonează pot fi interpretate în mod satisfăcător, pe baza unei structuri octaedrice.

Prepararea și caracterizarea unor combinații complexe înrudite, conținînd β -dicetone cu substituenți voluminoși, a permis obținerea unor concluzii stereochemice importante, referitoare la acest proces de asociere intermoleculară [6]. Cercetările efectuate în acest sens au stabilit o legătură între comportarea magnetică a unor astfel de combinații complexe și natura substituenților, sau mai exact între comportarea magnetică și cerințele sterice ale acestora. Astfel combinația cu formula indicată mai jos, în care

$R_1=R_2=-C(CH_3)_3$ și $R_3=H$, este diamagnetică în stare solidă în timp ce combinația pentru care $R_1=R_2=-CH(CH_3)_2$, $R_3=H$, este paramagnetică în stare solidă, cu un moment magnetic, μ_{0f} de 3,41 M.B. (297,4°K).



Soluțiile în toluen ale ultimei combinații arată momente magnetice — ca de altfel și spectre de absorbție — dependente de concentrație și temperatură, rezultate care pot fi interpretate presupunând o distribuție dependentă de temperatură între monomeri și polimeri în soluție. Spre deosebire de aceasta, prima combinație rămâne diamagnetică în toate condițiile.

O stare fundamentală singlet în prima combinație poate fi atribuită cerințelor sterice ale grupărilor *t*-butil, care împiedică complet asocierea intermoleculară.

Pentru combinația complexă în care drept ligand funcționează β -dicetona cu grupări izopropil în locul grupărilor metil ale acetilacetonei, modelele moleculare arată că apropierea ionului central de nichel dintr-o moleculă, de atomii de oxigen ai unei alte molecule, determină o deformare mică. Această deformare este compensată de realizarea unei coordinații octaedrice, în stare solidă.

O dovadă suplimentară în sprijinul faptului că paramagnetismul combinațiilor complexe de nichel cu β -dicetone poate fi atribuit interacțiilor intermoleculare, rezultă din cercetările efectuate asupra combinației bi-(3-fenil,2,4-pentandiona) Ni(II) ($R_1=R_2=CH_3$, $R_3=C_6H_5$) [6]. Această combinație, diamagnetică în stare solidă, arată în toluen o comportare analogă combinației (2,6-dimetil-3,5-heptandiona)₂Ni(II) ($R_1=R_2=-CH(CH_3)_2$). Modelele moleculare construite pentru această combinație arată că datorită vecinătății grupelor metil, gruparea fenil nu poate fi coplanară cu ciclu chelat, ci devine perpendiculară pe acest ciclu, împiedicând astfel asocierea intermoleculară.

2. ECHILIBRUL PLAN-PĂTRAT TETRAEDRIC

O problemă încă incomplet rezolvată în stereochemia combinațiilor complexe tetracoordinate — ale unui ion metalic dat cu diferiți liganzi sau într-o serie de combinații ale aceluiași ligand cu ioni metalici diferiți, — este aceea referitoare la stabilizarea preferențială a izomerului plan sau tetraedric.

În general, preferința unui ion metalic tranzițional dat pentru o configurație tetraedrică sau plan-pătrată este determinată de următorii factori principali:

- Energia de stabilizare în câmp cristalin și
- Repulsia reciprocă între liganzi, care la rândul ei depinde de volumul liganzilor și de electronegativitatea lor.

Pentru a putea aprecia contribuția energiei de stabilizare în câmp cristalin, la fixarea configurației adoptate de o combinație complexă tetracoordinată dată, în tabela de mai jos sînt indicate valorile acestor energii pentru diversele configurații d^n , în cazul câmpului slab și puternic.

Tabela

Energile de stabilizare în câmp cristalin
pentru configurațiile tetraedrică și plan-pătrată (în unități Δ)

Configurația electronică	Câmp slab		Câmp puternic	
	Tetraedric	Plan-pătrat	Tetraedric	Plan-pătrat
d^0	0	0	0	0
d^1	0,27	0,51	0,27	0,51
d^2	0,53	1,03	0,53	1,03
d^3	0,36	1,46	0,80	1,46
d^4	0,18	1,23	1,07	1,97
d^5	0	0	0,89	2,48
d^6	0,27	0,51	0,71	2,91
d^7	0,53	1,03	0,53	2,68
d^8	0,36	1,46	0,36	2,46
d^9	0,18	1,23	0,18	1,23
d^{10}	0	0	0	0

Datele prezentate în această tabelă arată că pentru fiecare configurație d^n , energia de stabilizare într-un câmp de simetrie plan-pătrată este mai mare decît într-un câmp de simetrie tetraedrică.

Cu alte cuvinte, dacă energia de stabilizare ar fi singurul factor determinant al configurației, atunci toate combinațiile complexe tetracoordinate — cu excepția celor corespunzătoare configurațiilor d^0 , d^5 (spin liber) și d^{10} pentru care energia de stabilizare este zero — ar trebui să aibă o structură plan-pătrată. Cu toate acestea s-a stabilit că repulsia sterică între liganzi este mai mică pentru configurația tetraedrică decît pentru cea plan-pătrată. Aceasta înseamnă că în cazul unor combinații complexe cu liganzi voluminoși sau electronegativi, această repulsie destabilizează într-o măsură mai mare configurația plan-pătrată decît configurația tetraedrică.

Din cele indicate mai sus reiese că structura unei combinații complexe tetracoordinate va fi rezultatul contribuției celor doi factori principali menționați. În anumite cazuri, fiecare poate deveni factorul determinant al configurației.

Astfel, de exemplu, în combinațiile complexe, în care ionul metalic central are configurația d^0 , d^5 (spin liber) și d^{10} , pentru care energia de stabili-

zare este zero, liganzii vor adopta o configurație tetraedrică, care conduce la micșorarea repulsiei lor reciproce.

Pentru celelalte configurații ale ionului metalic central însă repulsia între liganzi poate fi factorul determinant al structurii adoptate numai în cazurile în care energia de stabilizare este foarte mică.

Pe baza energiei de stabilizare, combinațiile complexe în care ionul metalic are configurația d^8 ar trebui să adopte întotdeauna o configurație plan-pătrată. Combinațiile elementelor d^8 mai grele, de exemplu, ale paladiului și platinei bivalente, prezintă într-adevăr independent de natura liganzilor, o structură plan-pătrată. Astfel, de exemplu, combinația $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ are o structură tetraedrică în timp ce $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ este plan-pătrată. Aceasta se explică prin faptul că pentru elementele din a doua și a treia serie tranzițională, pentru care Δ este destul de mare, repulsia între liganzi este puțin importantă, chiar dacă aceștia sînt electronegativi sau reprezintă grupări voluminoase.

Combinațiile complexe tetracoordinate ale nichelului bivalent ocupă o poziție cu totul specială din acest punct de vedere.

Configurația acestor combinații poate fi determinată cu o importanță relativă diferită de fiecare din factorii menționați, determinant al configurației fiind factorul cu cea mai mare contribuție. În unele cazuri însă contribuția acestor factori se poate echilibra în așa fel încît pot fi realizate ambele configurații.

Astfel, de exemplu, combinațiile de forma generală $\text{Ni L}_2\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{halogen}$), în care L reprezintă un ligand voluminos ca Ph_3P , Ph_3PO sau Ph_3AsO adoptă o structură tetraedrică. Alte combinații ale acestui element dimpotrivă au o structură plan-pătrată în timp ce a treia categorie de combinații pot exista în același timp în cele două modificații.

O concluzie importantă care se desprinde din datele existente, referitoare la stereochimia combinațiilor complexe tetracoordinate este aceea că în condițiile în care cei doi factori determinanți ai configurației se echilibrează pot fi izolate ambele modificații, dar că în general variații foarte mici pot conduce la stabilizarea unei anumite modificații.

Datorită acestui fapt, studiul echilibrelor configuraționale, pe care le prezintă combinațiile complexe tetracoordinate ale unor metale tranziționale bivalente, prezintă un interes considerabil. Cercetările efectuate în ultima vreme în acest domeniu au urmărit — folosind, în general, condițiile în care ambii izomeri pot fi izolați — să elucideze factorii care controlează stabilizarea preferențială a unuia sau a celuilalt izomer.

Rezultatele cercetărilor efectuate în special asupra combinațiilor complexe ale nichelului bivalent au condus la concluzia că printr-o substituție controlată la un sistem de liganzi dat, diferența de energie liberă între stereozomerii plan și tetraedric poate fi astfel aranjată încît să permită existența în cantități detectabile a ambelor modificații.

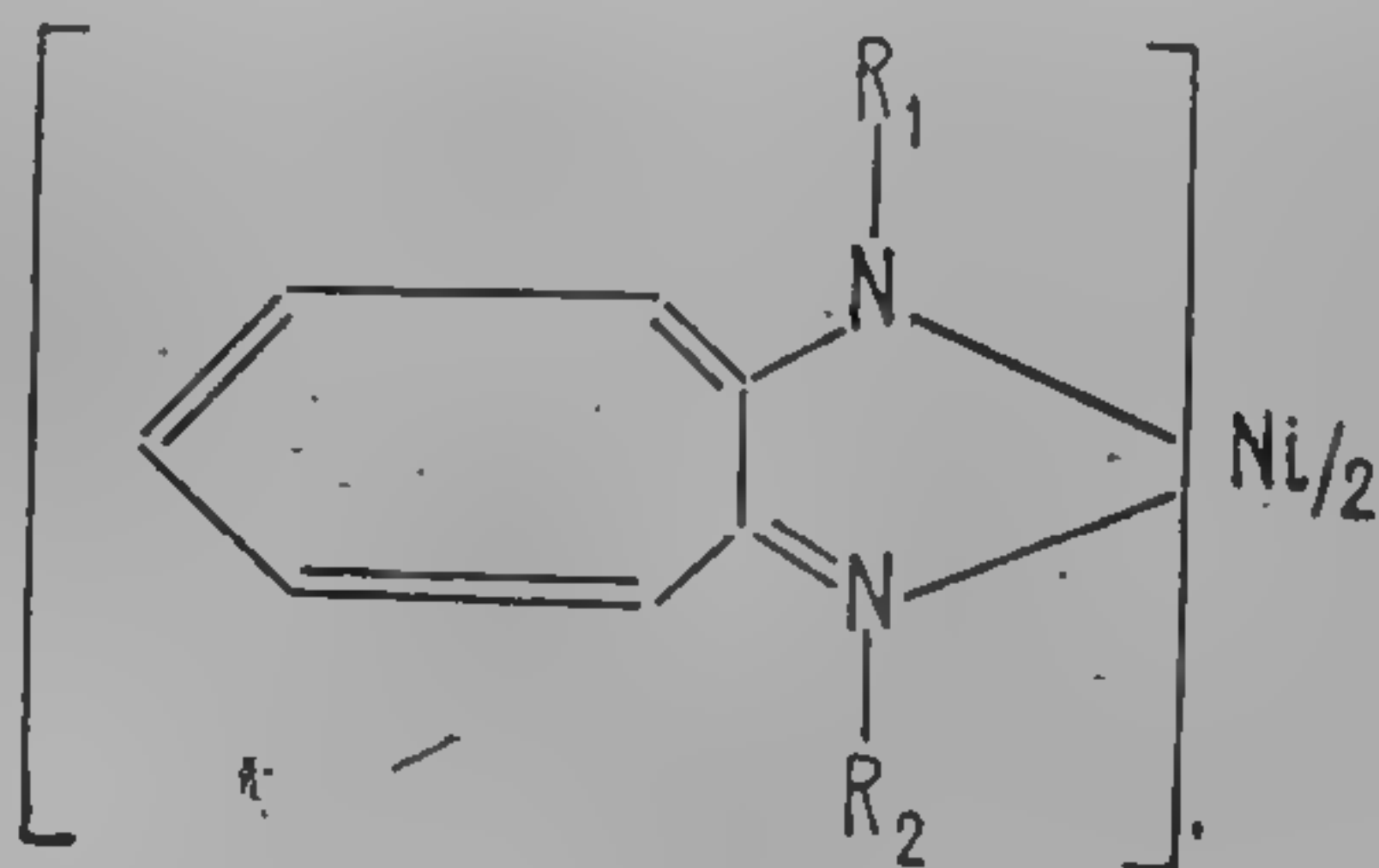
Recunoașterea echilibrului configurațional plan \rightleftharpoons tetraedric, în soluții de solvenți care nu coordonează reprezintă unul dintre cele mai interesante și fundamentale aspecte ale dezvoltării recente în chimia combinațiilor complexe tetracoordinate ale unor metale tranziționale bivalente.

Un echilibru plan pătrat-tetraedric a fost propus cu ani în urmă, pentru explicarea comportării magnetice anormale a unor combinații complexe ale nichelului bivalent.

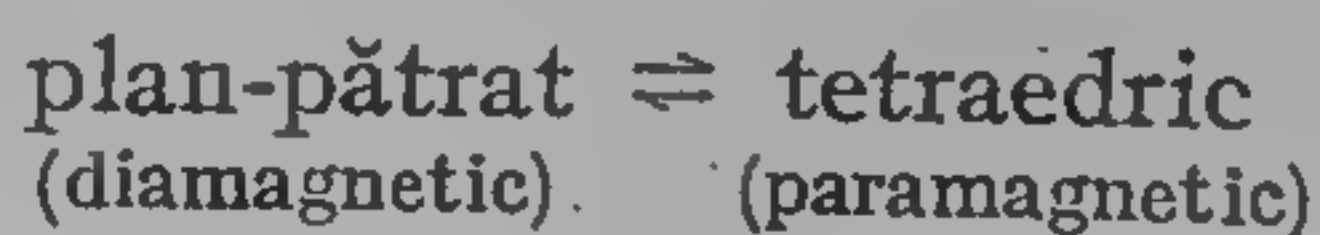
Existența echilibrului plan (spin-jos) \rightleftharpoons tetraedric (spin-înalt) a fost apoi stabilită în mod definitiv, pentru o serie de combinații complexe ale nichelului, care pot fi grupate în patru clase generale de chelați, conținând ca liganzi: aminotroponimina, N,N'-disubstituită, salicilaldimine N-substituite, β -cetoamine și pirol-2-aldimina, ca și pentru unele combinații complexe de cobalt cu liganzi asemănători structural, celor indicați mai sus.

O comportare asemănătoare a fost observată și la combinațiile de forma $\text{NiX}_2(\text{PR}_3)_2$ care datorită particularităților pe care le prezintă vor fi discutate separat.

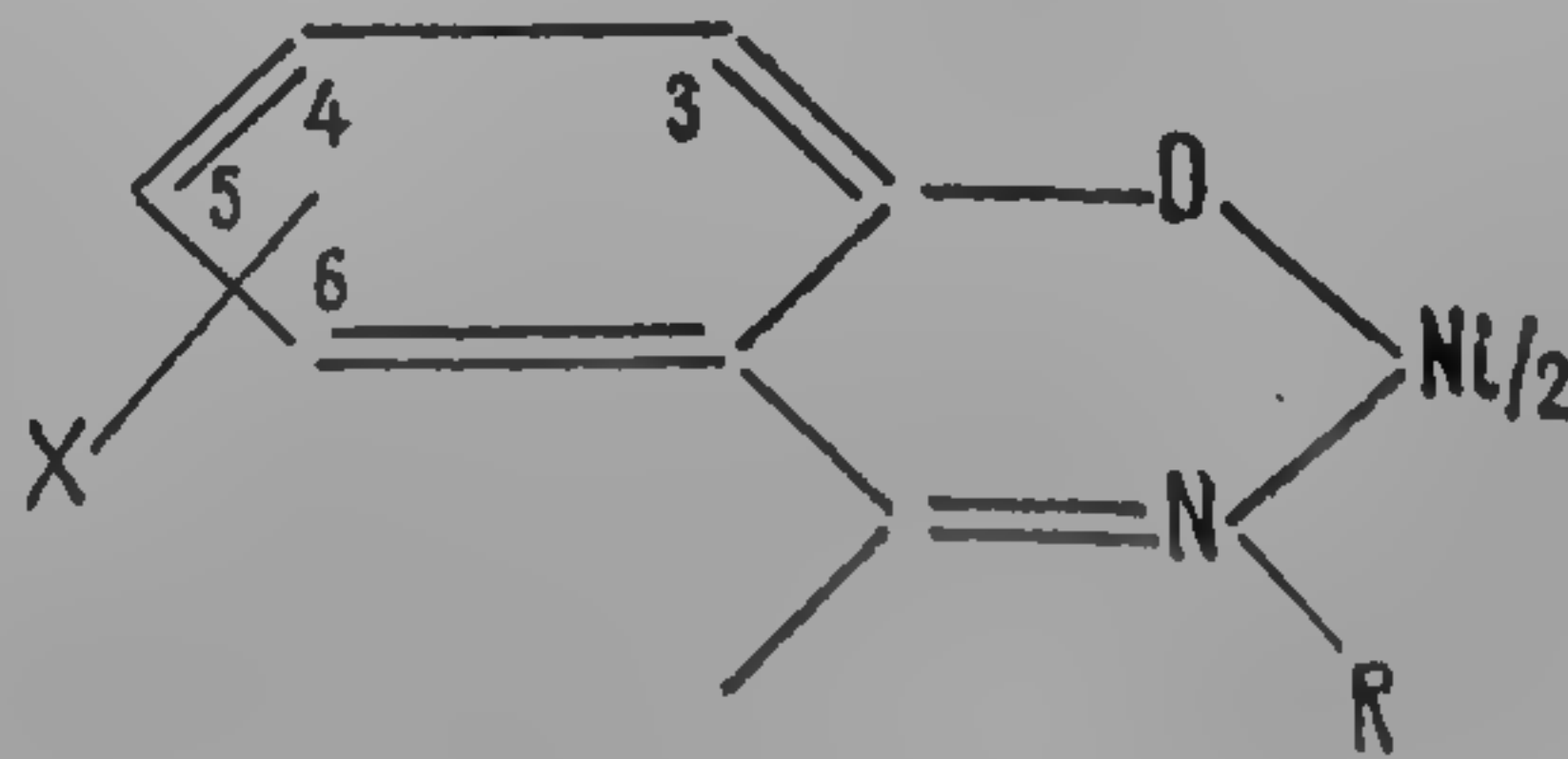
Eaton și colaboratorii [7] semnalează existența unui echilibru plan pătrat-tetraedric în soluțiile combinațiilor (amino-troponimină) $_2$ Ni(II) cu formula indicată mai jos și studiază apoi acest fenomen folosind spectroscopia de r.m.n. și măsurători de susceptibilitate magnetică.



Rezultatele experimentale obținute indică prezența în soluțiile acestor combinații a unui echilibru între două specii magnetice. În una din acestea, ionul metalic central are o configurație plan-pătrată și molecula este diamagnetică — stare fundamentală singlet — în cealaltă modifi cație ionul metalic central are o configurație tetraedrică sau aproximativ tetraedrică și molecula este paramagnetică-stare fundamentală triplet. Aceste date sînt compatibile cu un echilibru de forma:



Pentru soluțiile în cloroform ale combinațiilor complexe de nichel bivalent cu salicil aldimine N-substituite de forma generală $\text{Ni}(\text{R-Sal})_2$, în



care $R = \text{sec-alchil}$, s-a stabilit un paramagnetism mult mai puternic (2,0—2,6 M.B.) decât pentru analogii lor cu lanțuri drepte.

Deoarece paramagnetismul acestor combinații nu a putut fi complet explicat pe baza unui proces de asociere, Sacconi și colaboratorii [8] presupun că la comportarea magnetică anormală observată contribuie, pe lângă speciile asociate, un alt component paramagnetic.

Cercetările efectuate în același sens de Holm și Swamminathan [4] stabilesc că la 25° și deasupra acestei temperaturi asocierea moleculară este foarte mică sau absentă și atribuie comportarea magnetică a acestor soluții echilibrului configurațional:



Dependența de temperatură a proprietăților magnetice și spectrale arată o deplasare a echilibrului către forma tetraedrică, cu creșterea temperaturii. Există o serie de dovezi care indică prezența modificății tetraedrice în soluțiile acestor combinații printre care pot fi menționate: 1) în condițiile în care aceste combinații prezintă un paramagnetism apreciabil, speciile detectate sînt numai sau aproape numai specii monomere, 2) momentele magnetice ale soluțiilor cresc ușor cu temperatura, ceea ce nu poate fi explicat admitînd numai existența speciilor asociate, 3) spectrele optice ale acestor soluții sînt asemănătoare cu spectrele combinațiilor pentru care structura pseudotetraedrică a fost stabilită prin studii de raze X, 4) momentele de dipol ale acestor combinații în soluție sînt mult diferite de zero, iar pentru combinația în care $R = t\text{-Bu}$, momentul electric are aproape aceeași valoare ca și pentru combinațiile de cobalt și zinc bivalent, cu structură tetraedrică.

Deoarece combinațiile complexe ale nichelului cu salicilaldimine N-substituite, în care $R = n\text{-alchil}$ nu suferă așa de ușor conversia la modificăția tetraedrică, cum fac combinațiile analoge în care R este un radical alchil cu lanț ramificat, s-a ajuns la concluzia că factorul principal care contribuie la stabilizarea configurației tetraedrice în aceste sisteme este factorul steric.

Rezultatele obținute prin studii de raze X, ca și considerațiile sterice, arată că pentru o combinație complexă cu salicilaldimină de forma generală $M(R\text{-Sal})_2$, modificăția plană stabilă, corespunde configurației trans.

Modelele moleculare construite pentru aceste combinații arată că în sistemele în care lanțul radicalului alchil, R , este ramificat la carbonul α , în configurația trans-plană, se realizează o îngrămădire sterică, care determină interacții între radicalul R și jumătatea adiacentă a moleculei.

Aceasta înseamnă că în cazurile în care substituentul la azot este sec-alchil, menținerea configurației plane este mult mai dificilă decât în cazurile în care acesta este $n\text{-alchil}$.

Interacția cea mai nefavorabilă menținerii acestei configurații este aceea dintre radicalul R și substituentul de la carbonul 3 al ciclului adiacent. Această interacție conduce, prin distorsiune, la o configurație neplană, adică la o configurație tetraedrică.

Datele referitoare la comportarea magnetică a soluțiilor diverselor combinații complexe de tipul indicat mai sus arată în mod clar efectul particularităților structurale ale ligandului asupra poziției echilibrului configurațional [9].

Astfel pentru combinațiile în care $R = \text{sec-alchil}$, momentele magnetice în soluție sînt situate în domeniul 1,8–2,3 M.B., ceea ce corespunde la aproximativ 30–50% formă tetraedrică (presupunînd momentul magnetic al formei tetraedrice egal cu 3,3 M.B.). Momentul magnetic al combinațiilor în care $R = t\text{-butil}$ este de 3,2 M.B., ceea ce reprezintă $\geq 95\%$ formă tetraedrică. Această comportare poate fi prevăzută pe baza modelelor moleculare care indică o interacție sterică mult mai mare în configurația plană a combinației pentru care $R = t\text{-Bu}$.

Pentru a aprecia contribuția diversilor factori la structura combinațiilor de tipul considerat, Sacconi și colaboratorii [10] au preparat și au studiat din acest punct de vedere o serie de combinații complexe ale nichelului bivalent cu $N\text{-alchil-salicilaldimine}$ substituite la ciclu. Radicalul R a fost astfel ales încît să reprezinte o ramificație din ce în ce mai mare la atomul de carbon α , și anume: $n\text{-propil}$, izopropil , sec-butil și $t\text{-butil}$. Rezultatele obținute referitor la stereochimia acestor combinații în stare solidă conduc la concluzia că în combinațiile în care substituentul la azot este voluminos — cum este cazul radicalului $t\text{-butil}$ — repulsia sterică, după cum s-a menționat este suficient de mare pentru a determina o structură pseudo — tetraedrică. În combinațiile în care R este un substituent mai puțin voluminos cum sînt grupările liniare ca $n\text{-propil}$, configurația stabilă este cea plană. Pentru cazurile în care cerințele sterice ale substituenților R sînt intermediare — ceea ce este valabil pentru grupările α — ramificate, izopropil și sec-butil , diferența de energie între configurațiile plană și tetraedrică este destul de mică, astfel încît structura reală adoptată este determinată de caracteristicile geometrice și electronice ale substituentului din ciclu și de factorii de împachetare în cristal.

Dacă ramificarea lanțului alchil se face la carbonul β , ca în cazul în care R este izobutil [4], îngrămădirea sterică este în mare măsură eliminată. Cerințele sterice ale acestei combinații sînt foarte asemănătoare cu acelea ale combinațiilor în care R este $n\text{-alchil}$ și nu se constată, după cum indică diamagnetismul și spectrul de absorbție al acesteia, prezența speciilor tetraedrice.

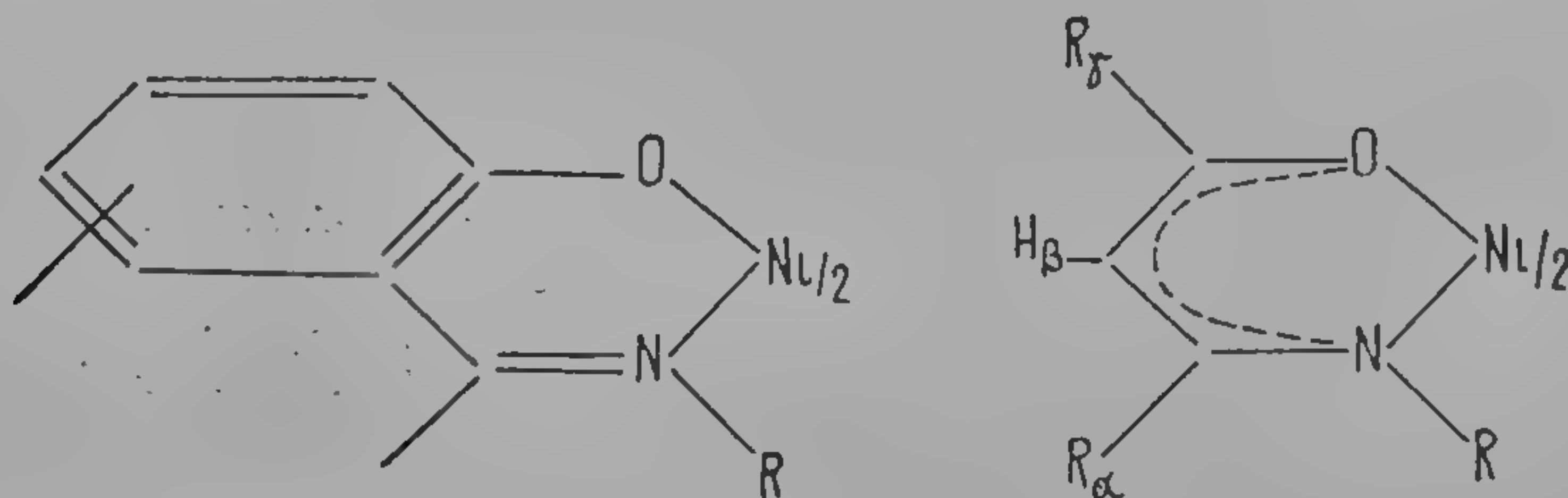
Deși grupările $n\text{-alchil}$ și sec-alchil se deosebesc puțin din punct de vedere al capacităților lor inductive, datele obținute conduc la concluzia că factorul steric are o contribuție mai importantă, la determinarea structurilor neplane ale acestor combinații, decît factorul electronic.

Deși nu în aceeași măsură, ca radicalii R , substituenții X la ciclu pot contribui totuși la determinarea poziției echilibrului configurațional fie prin particularitățile lor sterice, fie prin cele electronice. Astfel într-o poziție trans-plană a liganzilor, substituenții la ciclu în pozițiile 4, 5 și 6 ar trebui să nu exercite nici un efect steric. În astfel de sisteme, efectul

lor asupra echilibrului configurațional — dacă acesta se constată — poate fi numai un efect electronic. Deoarece substituenții la ciclu în poziția 3 interacționează steric cu substituentul la azot R, pentru astfel de sisteme se prevede o contribuție apreciabilă a particularităților sterice ale substituentului X, asupra poziției echilibrului. Efectul acestei interacții a fost pus în evidență prin determinarea susceptibilității magnetice a soluțiilor combinațiilor complexe, în care volumul substituentului X la ciclu în poziția 3 crește în mod sistematic de la H la *t*-butil. Măsurătorile efectuate indică o creștere în susceptibilitatea magnetică în funcție de volumul substituentului X, adică $H < CH_3 < C_2H_5 < i-C_3H_7 < t-C_4H_9$, ceea ce arată că proporția de specii paramagnetice este controlată de cerințele sterice ale acestui substituent.

Din cele discutate mai sus referitor la combinațiile complexe ale nichelului bivalent cu salicilaldimine N-substituie, reiese în mod clar faptul că formarea speciilor tetraedrice este în realitate o consecință a îngrămădirii sterice, în modifi cația plană.

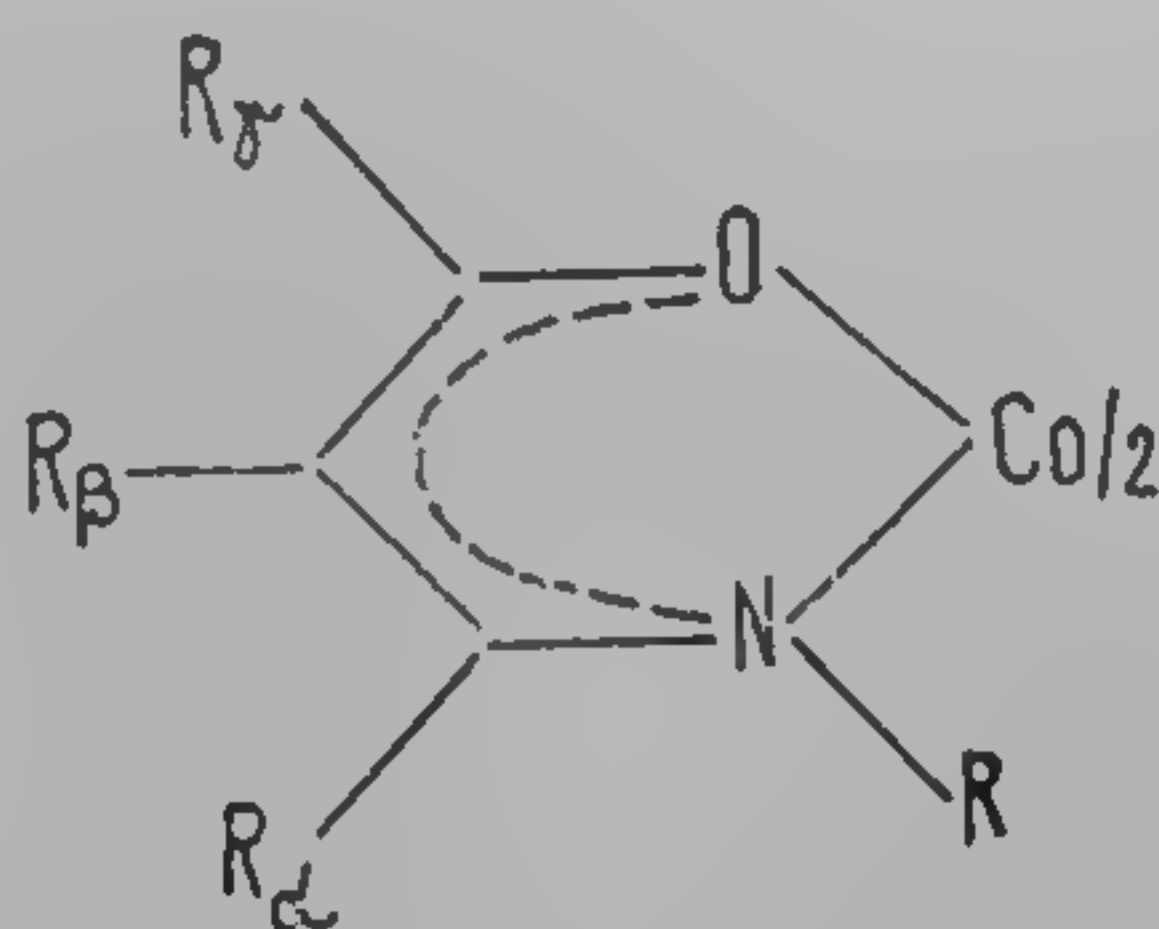
Datorită posibilității de a determina — prin varierea lui R — modificări progresive în cerințele sterice generale ale ligandului, se înțelege că o alegere convenabilă a substituentului la azot poate conduce la situația în care diferența de energie liberă între modifi cațiile plană și tetraedrică poate fi făcută suficient de mică. În aceste condiții este posibilă popularea la temperatura camerei a ambelor configurații, adică este posibilă stabilirea unui echilibru plan-pătrat — tetraedric. Ținând seama de asemănarea structurală care există între combinațiile complexe ale nichelului bivalent cu salicilaldimine substituie la azot și β -cetoamine, în special în ceea ce privește dispoziția sterică a radicalului R, se poate prevedea un echilibru configurațional și pentru acest tip de combinații. Folosind ca liganzi β -cetoamine α, β - nesaturate, Everett și Holm [11] au preparat o serie de combinații complexe tetracoordinate ale nichelului bivalent, cu formula generală $Ni[R_\gamma COCHC(NR)R_\alpha]_2$.



Dintre acestea au fost studiate prin determinări spectrale, magnetice și rezonanță magnetică protonică, două grupe de combinații, și anume cele pentru care $R_\alpha = R_\gamma = CH_3$ și $R_\alpha = CH_3, R_\gamma = C_6H_5$. Pentru ambele grupe de combinații s-a pus în evidență existența unui echilibru planpătrat-tetraedric, a cărui poziție este dependentă într-o măsură considerabilă de natura sterică a substituentului R.

Pînă foarte recent echilibrul plan-pătrat-tetraedric a fost detectat numai în combinațiile complexe ale nichelului bivalent, aparținînd tipurilor generale indicate mai sus.

Extinzînd cercetările de acest gen și la combinațiile complexe ale cobaltului bivalent cu β -cetoamine de forma generală $\text{Co}[\text{R}_\gamma\text{COCR}_\beta\text{C}(\text{NR})\text{R}_\alpha]_2$, Everett și Holm pun în evidență și în această serie de combinații existența unui echilibru plan pătrat — tetraedric. Ca și în cazul combinațiilor complexe de nichel, stereochemia acestor combinații depinde de natura substituentului R.



Astfel s-a constatat că pentru combinațiile în care $\text{R}_\alpha = \text{CH}_3$, $\text{R}_\beta = \text{H}$, $\text{R}_\gamma = \text{CH}_3$ și C_6H_5 și $\text{R} = \text{CH}_3$, $n\text{-C}_3\text{H}_7$ și C_6H_7 , atît în stare solidă cît și în soluție este populată în mod apreciabil numai modificarea tetraedrică. Pentru cazul în care $\text{R} = \text{H}$ s-au obținut combinațiile complexe cu următoarele grupe de substituenți: $\text{R}_\alpha = \text{R}_\gamma = \text{CH}_3$, $\text{R}_\beta = \text{H}$; $\text{R}_\alpha = \text{CH}_3$, $\text{R}_\beta = \text{H}$, $\text{R}_\gamma = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}_\alpha = \text{H}$, $\text{R}_\beta = \text{R}_\gamma = \text{CH}_3$. În stare solidă, aceste combinații aparțin categoriei spin-jos și au configurație plană, dar în soluție manifestă proprietăți magnetice și spectrale care indică atît prezența modificății plane cît și a celei tetraedrice. Comportarea magnetică și spectrală a soluțiilor acestor combinații este interpretată pe baza unui echilibru



asemănător aceluia stabilit pentru combinațiile complexe de nichel, discutate mai sus, dar necunoscut pentru combinațiile complexe ale vreunui alt element. O dovadă în sensul că poziția echilibrului stabilit în soluțiile acestor combinații este controlată de natura sterică a substituentului R reiese din faptul că așa cum s-a indicat mai sus forma plană este detectabilă numai în cazurile în care $\text{R} = \text{H}$. Destabilizarea acestei configurații în cazurile în care R este un radical oarecare este atribuită interacției sterice care apare în modificarea trans-plană și care determină rearanjarea liganzilor într-un mod asemănător celui presupus pentru combinațiile de nichel.

Pe baza datelor termodinamice care caracterizează echilibrele structurale ale combinațiilor menționate mai sus, s-a stabilit că în fiecare caz formarea stereoizomerului tetraedric, este un proces endoterm.

Compararea datelor termodinamice obținute pentru echilibrele combinațiilor complexe de cobalt și nichel cu aceleași sisteme de liganzi conduce la următoarele concluzii importante:

- liganzii care stabilizează o cantitate măsurabilă de nichel (II) tetraedric induc aproximativ 100% cobalt (II) tetraedric și
- liganzii care stabilizează o cantitate măsurabilă de cobalt (II) plan, induc aproximativ 100% nichel (II) plan.

În afara echilibrului structural fundamental, care implică numai specii tetracoordinate



în care cele două forme sînt interconvertibile printr-o deformare torsională, pentru unele combinații complexe de cobalt și nichel sînt cunoscute și alte tipuri de echilibre structurale, dar acestea presupun una sau mai multe specii cu numere de coordinație superioare lui patru.

Din cele discutate mai sus se desprinde ca o concluzie generală ideea că poziția echilibrului configurațional plan-tetraedric este controlată în primul rînd de natura sterică a substituentului R la azot.

Dacă pentru combinațiile considerate în paragrafele anterioare, factorul determinant al configurației pare să fie în mod predominant un factor steric, pentru o altă serie de combinații complexe tetracoordinate ale nichelului, de forma generală $\text{NiX}_2(\text{PR}_3)_2$, atît particularitățile sterice cît și cele electronice ale liganzilor par să aibă o contribuție importantă din acest punct de vedere.

După cum se va arăta în cele ce urmează, în acest caz, pe lîngă punerea în evidență a unui echilibru plan-pătrat tetraedric, s-a reușit izolarea în stare pură a celor două modificatii para- și diamagnetice ale aceleiași combinații, ceea ce poate fi considerat ca reprezentînd un nou tip de izomerie geometrică, anume izomeria plan-pătrat-tetraedrică.

Studiind o serie de combinații complexe ale nichelului bivalent de forma generală NiX_2L_2 (unde $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$; $\text{L}=\text{fosfină terțiară}$) Coussmaker și colaboratorii [12] pe de o parte, Browning și colaboratorii [13] pe de altă parte constată schimbări interesante în proprietățile lor magnetice cînd grupările alchil din fosfina terțiară sînt înlocuite succesiv cu grupări fenil, care reflectă modificări profunde în structură de la plan-pătrată la tetraedrică. Astfel combinațiile conținînd trialchil și fenil dialchil fosfine sînt diamagnetice atît în stare solidă cît și în soluție, indicînd o configurație plană, cele conținînd trifenil fosfine sînt paramagnetice și deci tetraedrice în stare solidă și aproape complet paramagnetice în soluție, în timp ce combinațiile care conțin difenil alchil fosfine ocupă o poziție intermediară. În stare solidă acestea pot fi para- sau diamagnetice, în timp ce în soluție se stabilește, în general, un echilibru între formele dia- și paramagnetice.

Studiile efectuate ulterior stabilesc, că în funcție de natura halogenului, modificarea în structură apare, în general, la bromo derivatul respectiv, de forma $[\text{NiBr}_2(\text{PRPh}_2)_2]$. Astfel în timp ce cloro-combinațiile sînt diamagnetice, și deci plan-pătrate, iar iodo-combinațiile paramagnetice, deci tetraedrice, bromo-combinațiile pot fi obținute în unele cazuri, în ambele forme izomere.

Studiind din acest punct de vedere seria de combinații complexe de tipul $[\text{NiX}_2(\text{PEtPh}_2)_2]$ Hayter și Humiec [14] reușesc să izoleze în stare cristalină o pereche de izomeri plan-pătrat și tetraedric cu compoziția $[\text{NiBr}_2(\text{PEtPh}_2)_2]$.

Pe baza izomorfismului acestora cu combinații analoge de structură cunoscută modifițiilor diamagnetice li s-a atribuit o configurație plan-pătrată, iar celor paramagnetice una tetraedrică. Determinările de greutate moleculară arată că toate aceste combinații sînt monomeri.

În tabela 9 sînt indicate unele din proprietățile caracteristice ale acestor combinații.

Tabela 9

Proprietățile combinațiilor $[\text{NiX}_2(\text{PEtPh}_2)_2]$

	culoare	μ_{ef} M.B.	Mom. dipol, D
I X = Cl	roșu-închis	diamag.	3,2
II X = Br	verde-închis	3,20	5,9
III X = J	roșu-brun	3,10	7,5
IV X = Br	brun	diamag.	...

Din comportarea combinației $[\text{NiBr}_2(\text{PEtPh}_2)_2]$ în diverși solvenți se ajunge la concluzia că modifiția diamagnetică e favorizată de solvenți nepolari și temperaturi joase, în timp ce modifiția paramagnetică e favorizată de solvenți polari. Prin ședere la temperatura camerei sau mult mai repede prin încălzire, combinația IV (diamagnetică) își modifică treptat culoarea. În același timp se constată o creștere a momentului magnetic, care la 90° ajunge la valoarea 3,20 M.B.

Aproximativ în același timp, Browning și colaboratorii [13] studiind factorii care determină modificările observate în comportarea combinațiilor de tipul general indicat mai sus, semnalează același tip de izomerie la alte patru combinații strîns înrudite cu cele menționate și anume:

$[\text{NiX}_2(\text{PRPh}_2)_2]$ unde R=benzil, X=Cl, Br, J; R=alil, X=Br

Combinațiile în care ligandul neutru este difenil benzil fosfina, pentru care toți halogeno-derivații au fost obținuți ca perechi de izomeri, par să constituie o excepție de la comportarea generală indicată mai sus, referitoare la contribuția ligandului anionic.

Într-un studiu detaliat asupra combinațiilor complexe ale halogenurilor de nichel cu diferite difenilalchilfosfine, Hayter și Humiec [14] caracterizează alte opt perechi de izomeri plan pătrat-tetraedrici. Rezultatele experimentale ale acestor cercetări — din punct de vedere al structurii combinațiilor studiate — sînt sumarizate în tabela de mai jos:

Tabela 10

Structurile combinațiilor $[\text{NiX}_2(\text{PR}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]$ în stare cristalină

X	Metil	Etil	n-Propil	izo-Propil	n-Butil	izo-Butil	s-Butil	t-Butil	n-Amil
Cl	P	P	P	P	T, P	P	P	...	T, P
Br	T	T, P	T, P	T, P	T, P	T, P	T, P	T	T
J	T	T	T	T, G	T	T	T, G	T	T

(P, reprezintă structura plan-pătrată; T, tetraedrică, iar G reprezintă un izomer de structură necunoscută).

Din cele indicate mai sus reiese că trialchil și fenildialchilfosfinele conduc la combinații cu configurație plană, trifenil fosfinele la combinații cu configurație tetraedrică, în timp ce difenilalchil fosfinele pot genera combinații complexe de ambele tipuri structurale.

Din studiile efectuate asupra combinațiilor complexe de acest tip se ajunge la concluzia — deși nu au fost făcute încă aprecieri cantitative — că diferența de energie între cele două forme izomere este mică. Cu alte cuvinte, factorii care determină structura adoptată de aceste combinații se echilibrează în așa mod încât schimbări mici pot să conducă la stabilizarea unui izomer față de celălalt.

Deoarece s-a constatat că structura combinațiilor izolate poate să depindă de natura radicalului fosfinei, de natura ligandului anionic sau de tehnica folosită pentru obținerea acestora, lucrările efectuate permit unele aprecieri asupra factorilor care pot contribui la determinarea structurii acestor combinații. Dintre aceștia unii se referă la efecte atribuite ligandului, iar alții reprezintă efecte de solubilitate.

Efecte atribuite ligandului. Din datele existente referitoare la structura combinațiilor complexe de tipul indicat mai sus, s-a ajuns la concluzia că orice efect care contribuie la slăbirea câmpului cristalin în jurul ionului metalic central, favorizează modificarea paramagnetică-tetraedrică, față de modificarea diamagnetică plan-pătrată. Această constatare este valabilă atât pentru ligandul neutru — fosfină — cât și pentru liganzii anionici — halogeni. Astfel, structura tetraedrică este favorizată în mod crescător în ordinea $P(C_2H_5)_3 < P(C_2H_5)_2(C_6H_5) < P(C_2H_5)(C_6H_5)_2 < P(C_6H_5)_3$ și $SCN < Cl < Br < J$, fiecare serie reprezentând în același timp ordinea descreșterii tăriei câmpului cristalin al liganzilor.

Deși, în general, efectul grupării alchil din molecula difenilalchil fosfinei este mai mic, în comparație cu acela al halogenilor de exemplu, totuși uneori acesta poate fi important. Astfel când R crește în lungime de la metil la amil, se observă o tendință de deplasare a benzilor de absorbție datorite câmpului liganzilor, în special banda atribuită speciilor tetraedrice, spre lungimi de undă mai mari, ceea ce indică o slăbire a câmpului liganzilor.

Hayter și Humiec [14] consideră că formarea combinațiilor complexe diamagnetice de forma $(R_3P)_2NiX_2$ depinde într-o măsură mai mare de capacitatea π acceptoare a atomului de fosfor din fosfină, decât de capacitatea lui σ -donoare. În acest sens, autorii menționați mai sus încearcă să interpreteze rezultatele obținute, pe baza importanței relative a proprietăților π acceptoare, respectiv σ donoare ale liganzilor, ca și pe baza modificărilor acestor proprietăți determinate de diverși substituenți.

Din cele de mai sus, reiese că obținerea ambelor modificări izomere în stare solidă trebuie să fie atribuită la o combinare a factorilor sterici și electronici.

Este de asemenea de așteptat ca diferența în energiile de rețea între cele două modificări să fie mică. Polaritatea mai mare a speciilor paramagnetice conduce la concluzia că energiile de rețea ale acestor combinații vor fi mai mari decât acelea ale speciilor diamagnetice. În asemenea sisteme este de

așteptat ca echilibrul între factorii electronici și sterici să fie foarte sensibil la variații mici ale acestora. Izomerul solid izolat poate să depindă de solubilitatea relativă a celor două modificări în solventul întrebuintat.

Efectul solubilității. Datele experimentale existente referitoare la posibilitatea de obținere a combinațiilor complexe de acest tip conduc la concluzia că modificările plan-pătrate se obțin mult mai ușor din solvenți nepolari și la temperaturi joase.

Efectul temperaturii este ilustrat de faptul că unele combinații cu structură plan-pătrată deși stabile în stare solidă la temperatura camerei pot fi izolate numai prin cristalizare la -78°C .

Acest efect poate fi atribuit fie solubilității relative a combinațiilor respective, fie faptului că proporția de izomer plan la echilibru, crește cu scăderea temperaturii.

Efectul solventului constă, în general, în faptul că solvenții polari favorizează modificarea mai polară, adică modificarea tetraedrică — paramagnetică. Acest efect poate fi ilustrat prin comportarea combinației $[\text{NiBr}_2(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]$ în solvenți cu polarități diferite. În concordanță cu afirmația de mai sus, combinația considerată prezintă un moment magnetic de 2,5—2,6 M.B. în cloroform și de 1,4 M.B. în benzen.

- [1] Willis, J. B. și Mellor, D. P. *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1237, (1947).
- [2] Basolo, F. și Matoush, W. R. *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 5663, (1953).
- [3] Holm, R. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 4683, (1961).
- [4] Holm, R. H. și Swaminathan, K. *Inorg. Chem.*, 2, 181, (1963); 1599, (1962).
- [5] Sacconi, L. și Ciampolini, M. *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 1750, (1963).
- [6] Fackler, I. P. și Cotton, F. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 5005, (1960); 83, 3775, (1961).
- [7] Eaton, D. R., Phillips, W. D. și Caldwell, D. C. *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 3, 4100, (1962); 85, 397, (1963).
- [8] Sacconi, L., Orioli, P. L., Paoletti, P. și Ciampolini, M. *Proc. Chem. Soc.*, (1962), 256.
- [9] Holm, R., Charkravorty, A. și Dodek, G. O. *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 379, (1964).
- [10] Sacconi, L., Ciampolini, M. și Nardi, N. *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 819, (1965).
- [11] Everett, G. W. și Holm, R. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 2117, (1965); 88, 2442, (1966).
- [12] Coussmaker, C. R. C., Hutchinson, M. H., Mellor, J. R., Sutton, L. E. și Venanzi, L. M. *J. Chem. Soc.* (1961), 2705.
- [13] Browning, M. C., Davies, R. F. B., Morgan, D. J., Sutton, L. E. și Venanzi, L. M. *J. Chem. Soc.* (1961), 4816; (1962), 693.
- [14] Hayter, R. G. și Hummel, F. S. *J. Am. Chem. Soc.* 84, 2004, (1962); *Inorg. Chem.*, 4, 1701, (1965).

IZOMERIA COMBINAȚIILOR COMPLEXE

X 1. INTRODUCERE

Combinațiile complexe izomere au aceeași compoziție chimică, dar structuri diferite. Diferența în structură este de obicei menținută și în soluție, ceea ce arată că izomerii nu sînt numai forme cristaline diferite ale aceleiași substanțe.

Pentru combinațiile complexe sînt posibile multe tipuri de izomerii, dintre care unele sînt proprii acestei clase de combinații.

Este important de menționat faptul că proprietatea de a se prezenta în mai multe modifiții izomere se întâlnește, în general, la combinațiile complexe „stabile” din punct de vedere cinetic. Combinațiile complexe labile din acest punct de vedere se pot rearanja relativ ușor, pentru a forma numai izomerul cel mai stabil.

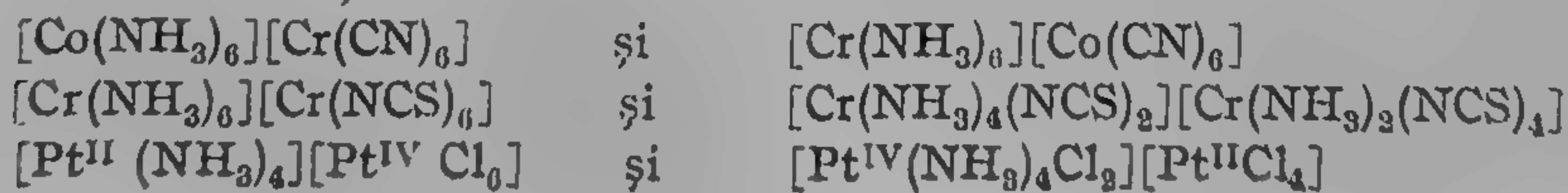
Dintre diversele tipuri de izomerie, întîlnite la combinațiile complexe, cele mai importante și în același timp cele mai mult studiate sînt izomeria geometrică, optică și de legătură (sau structurală).

Datorită acestui fapt în cele ce urmează, vor fi discutate pe larg numai aceste tipuri de izomerii, pe cînd celelalte, vor fi numai amintite și ilustrate prin cîteva exemple specifice fiecăreia.

a. IZOMERIA DE COORDINARE

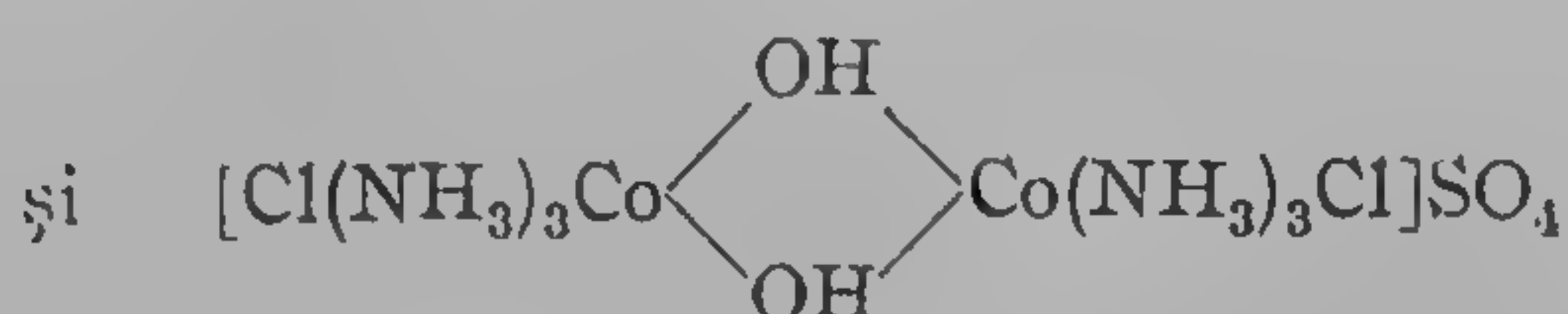
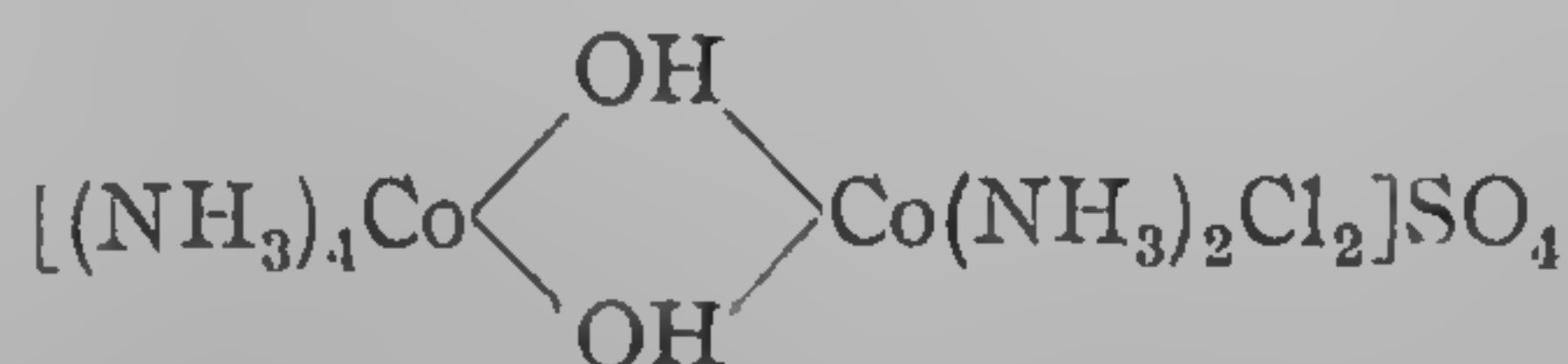
Acest tip de izomerie apare la combinații în care atît anionul cît și cationul sînt ioni complecși și este determinată de repartizarea liganzilor în cele două sfere de coordinație, de unde și denumirea:

Se cunosc numeroase exemple de astfel de izomeri, dintre care pot fi menționate combinațiile:



Exemplele indicate mai sus ilustrează cazuri de izomeri de coordinație în care ionii metalici centrali sînt diferiți, identici în aceeași stare de oxidare sau identici, dar în stări de oxidare diferite.

Un tip special de izomerie de coordinație, determinată de aranjarea diferită a liganzilor, este aceea întîlnită la combinațiile complexe binucleare. Această izomerie, ilustrată prin cele două forme ale combinației $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2(\text{OH})_2]\text{SO}_4$

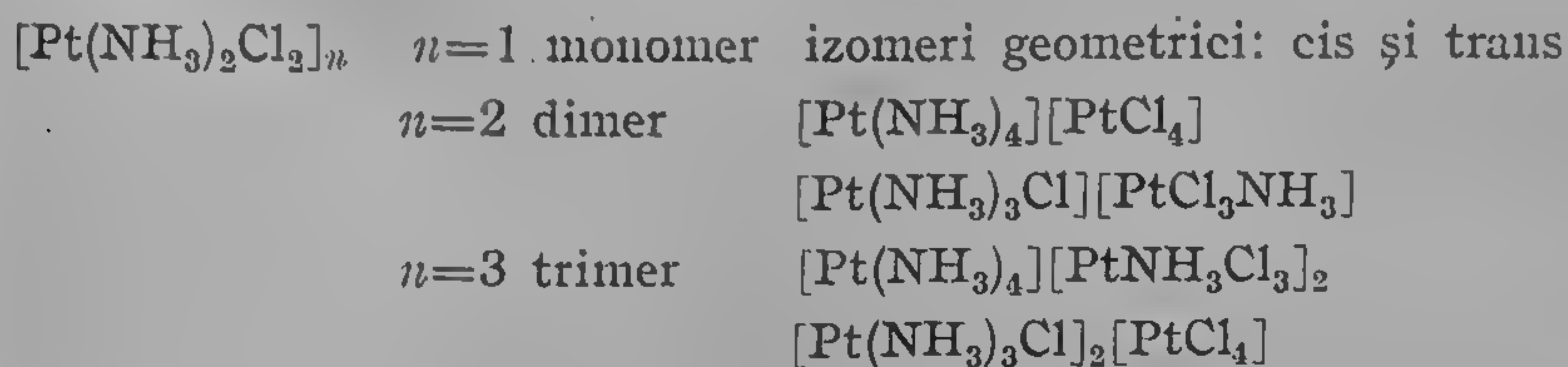


este uneori numită izomerie de poziție.

b. POLIMERIA DE COORDINARE

Combinațiile complexe, polimeri de coordinație se deosebesc între ele nu numai prin modul în care liganzii sînt repartizați în sferele de coordinație ale ionilor complecși, ci și prin greutatea lor moleculară — în sensul că o combinație este polimerul celeilalte.

Astfel, de exemplu de la combinația $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ se cunosc următoarele modificatii:



Cele două modificatii dimere ca și cele două modificatii trimere sînt polimeri de coordinație ai combinației $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

c. IZOMERIA DE IONIZARE

Această izomerie este determinată de proprietatea unor combinații complexe cu aceeași compoziție de a forma ioni diferiți în soluție.

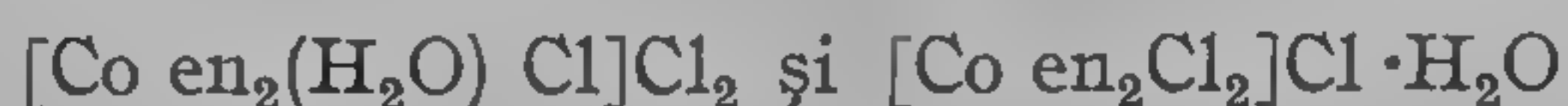
Astfel combinațiile $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ și $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$, care în soluție apoasă pun în libertate pe lîngă ionul complex, prima, ioni sulfat a doua, ioni de brom, constituie un exemplu clasic de izomerie de ionizare.

Printre alte exemple de izomeri de ionizare pot fi menționate combinațiile:



d. IZOMERIA DE HIDRATARE (DE SOLVATARE)

Izomerii de hidratare se deosebesc între ei prin modul de legare al moleculelor de apă, care intră în compoziția lor. Un exemplu clasic de izomerie de acest gen este hexahidratul clorurii de crom (III), $\text{Cr Cl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ care există în trei modifiții, conținând 6, 5, respectiv 4 molecule de apă coordonate, anume: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ și $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Cele trei modifiții se deosebesc prin proprietățile lor fizice și chimice. Alți izomeri de hidratare sînt combinațiile:



I. I. Cerneaev și A. M. Rubinstein semnalează un caz de izomerie de același gen, în care însă rolul moleculelor de apă este îndeplinit de molecule de piridină.

Tratată cu piridină în condiții energice, combinația $[\text{Pt en Cl}_4]$ conduce la $[\text{Pt en py}_2 \text{ Cl}_2]\text{Cl}_2$.

Din soluția în piridină a acestei combinații se separă $[\text{Pt en Cl}_4]2\text{py}$, în care piridina este legată în același fel ca și apa de cristalizare, și poate fi ușor îndepărtată. Izomeria combinațiilor $[\text{Pt en py}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ și $[\text{Pt en Cl}_4]2\text{py}$ este întru totul analogă izomeriei de hidratare menționată mai sus.

2. IZOMERIE GEOMETRICĂ

a. INTRODUCERE

Combinațiile complexe, izomeri geometrici, se caracterizează prin faptul că au aceeași formulă empirică, aceiași atomi donori coordinați în jurul ionului metalic central, dar se deosebesc prin distribuția spațială a liganzilor, în sfera de coordonare a combinației considerate.

După cum s-a mai amintit, izomerii geometrici ai combinațiilor complexe au avut o contribuție importantă la determinarea structurii spațiale a acestora. Structura octaedrică a combinațiilor complexe cu număr de coordinație

șase a fost atribuită inițial, pe baza numărului de izomeri geometrici obținuți experimental pentru combinațiile cu compoziția Ma_4b_2 și Ma_3b_3 .

Pe baza acestui model structural, Werner a reușit să explice câteva cazuri de izomerie, observate la combinațiile complexe de tipul diacidotetraminelor, cunoscute în vremea aceea și să prevadă noi cazuri de izomerie geometrică, indicând numărul și structura izomerilor teoretic posibili pentru orice combinație complexă de compoziție cunoscută.

După cum se va arăta în cele ce urmează, în unele cazuri au fost obținuți toți izomerii, prevăzuți teoretic, în multe alte cazuri însă a fost obținută numai modificarea cea mai stabilă.

La combinațiile complexe cu număr de coordinație patru, izomeria geometrică a fost pusă în evidență tot de Werner. Încercând să explice raportul în care se găsesc între ele cele două modificări α și β ale combinațiilor de forma $Pt A_2 X_2$, Werner le atribuie o structură plan-pătrată și în consecință configurațiile cis și trans.

Proprietatea de a prezenta izomerie geometrică a fost pusă, în general, în evidență la combinații complexe cu număr de coordinație șase, în care ionul metalic central poate fi: Co(III), Cr(III), Ir(III), Pt(IV), Rh(III), Ru(III), etc., la combinații complexe plan-pătrate ale platinei și paladiului bivalent ca și la unele combinații complexe polinucleare.

b. TIPURI DE COMBINAȚII COMPLEXE CARE PREZINTĂ IZOMERIE GEOMETRICĂ

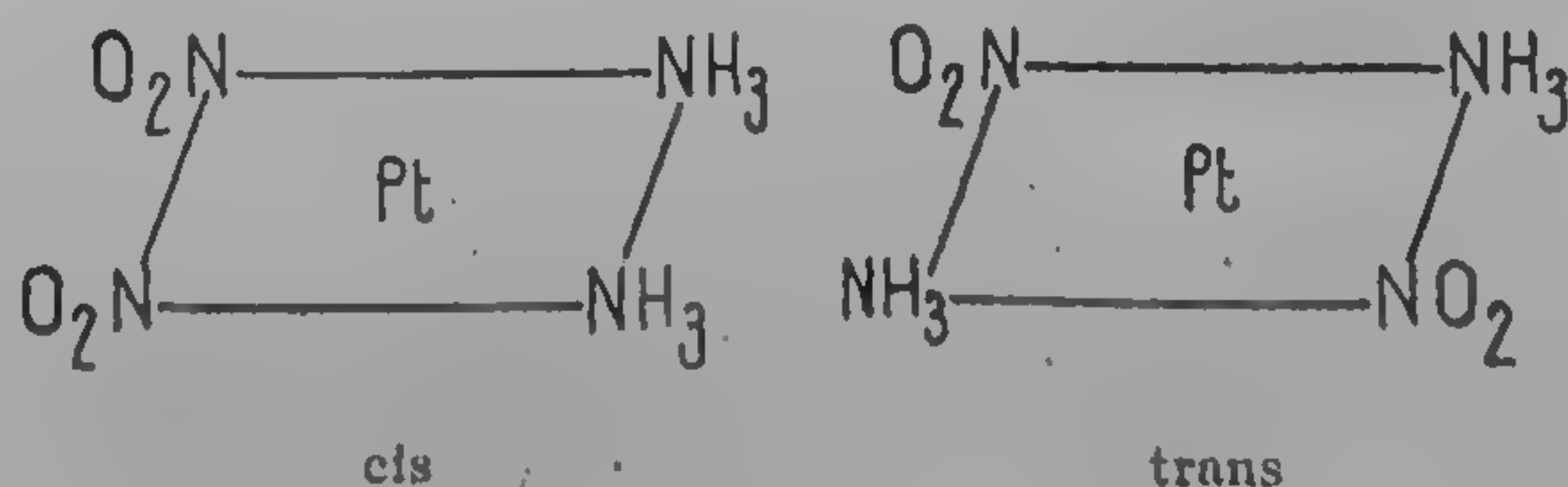
Combinații complexe cu număr de coordinație patru

Combinațiile complexe cu număr de coordinație patru, care prezintă izomerie geometrică, aparțin la un număr mult mai limitat de tipuri generale, — decât combinațiile cu număr de coordinație șase. Cele mai simple combinații complexe cu configurația plan-pătrată la care apare această izomerie corespund formulelor generale:

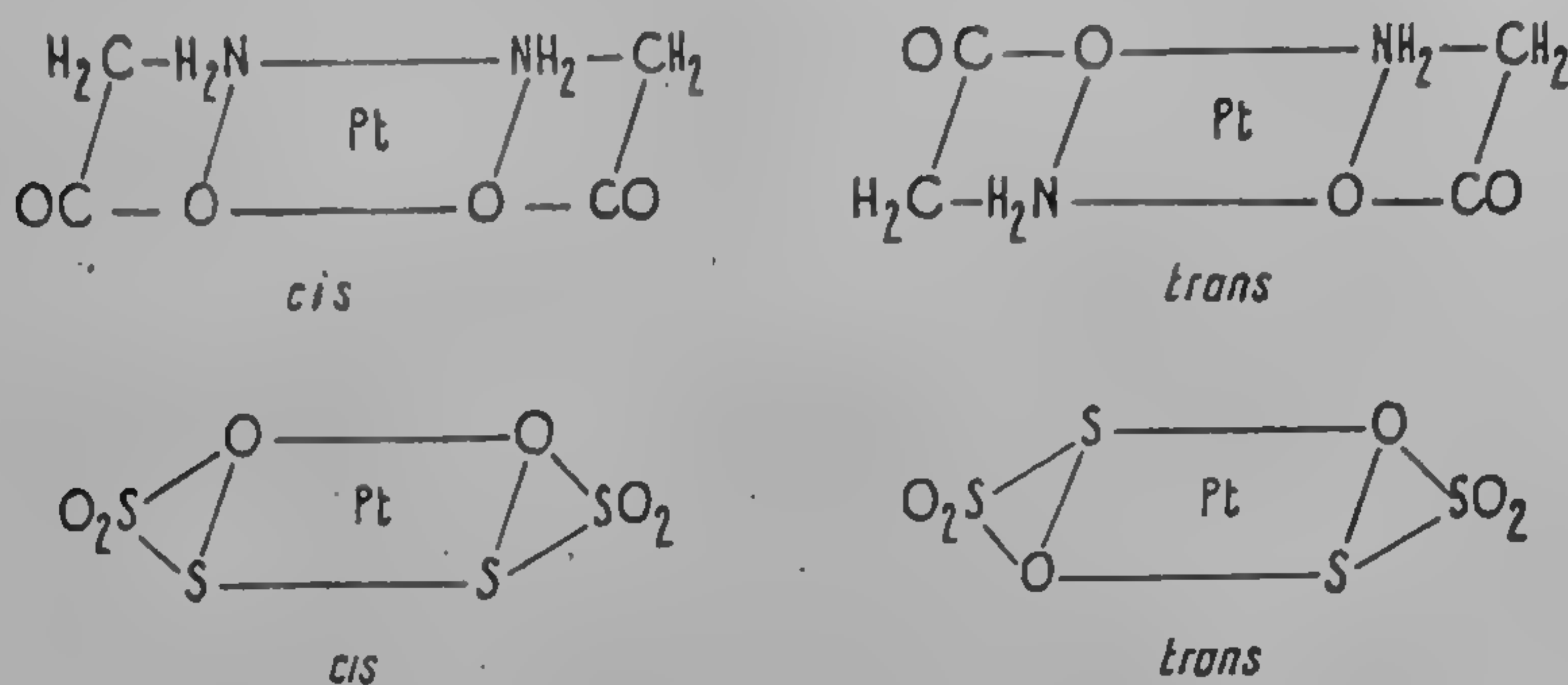
Ma_2b_2 și $M(ab)_2$ unde a și b, reprezintă liganzi monodentați, molecule neutre, sau radicali acizi; iar ab, reprezintă un ligand bidentat nesimetric, care se leagă la ionul metalic central, prin atomi donori diferiți.

Din prima categorie fac parte combinații complexe, ca:

$[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$, $[Pt py_2(NH_3)_2]^{2+}$, $[Pt(py)_2Cl_2]$ etc., pentru care cele două modificări izomere pot fi reprezentate:

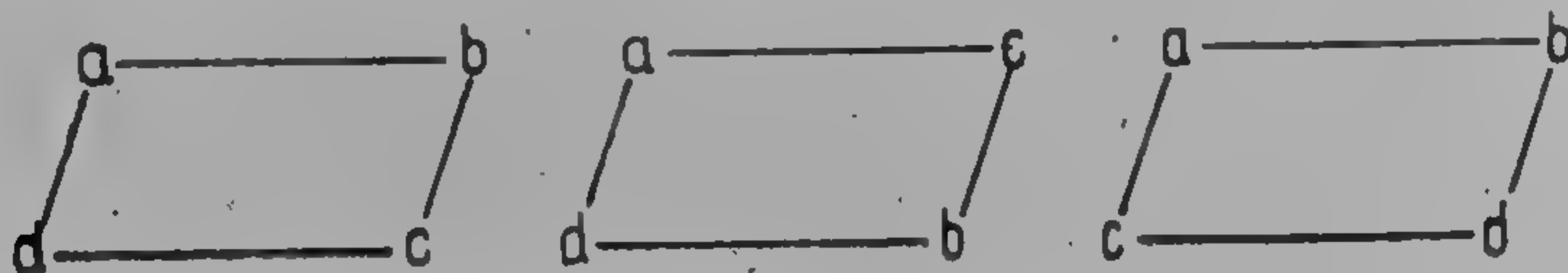


Din cea de-a doua categorie fac parte combinații complexe ca $[\text{Pt Cl}_2]$, $[\text{Pt (S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$ etc., care de asemenea pot exista în două modificații izomere, și anume:



Izomerii cis-trans ai combinației $[\text{Pt (S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$ obținuți de Ryabčikov reprezintă unul dintre puținele cazuri de izomerie geometrică la combinații complexe de tip anionic. Cele două modificații izomere se obțin împreună la tratarea soluției de $\text{K}_2[\text{Pt Cl}_4]$ cu un tiosulfat alcalin. Separarea lor se face pe baza diferenței mari de solubilitate a sărurilor de potasiu.

Cu creșterea diversității liganzilor, numărul izomerilor geometrici crește. Astfel, de exemplu, pentru o combinație complexă de forma $[\text{M abcd}]$ în care toți liganzii sînt diferiți; modelul plan-pătrat prevede trei izomeri geometrici, și anume:



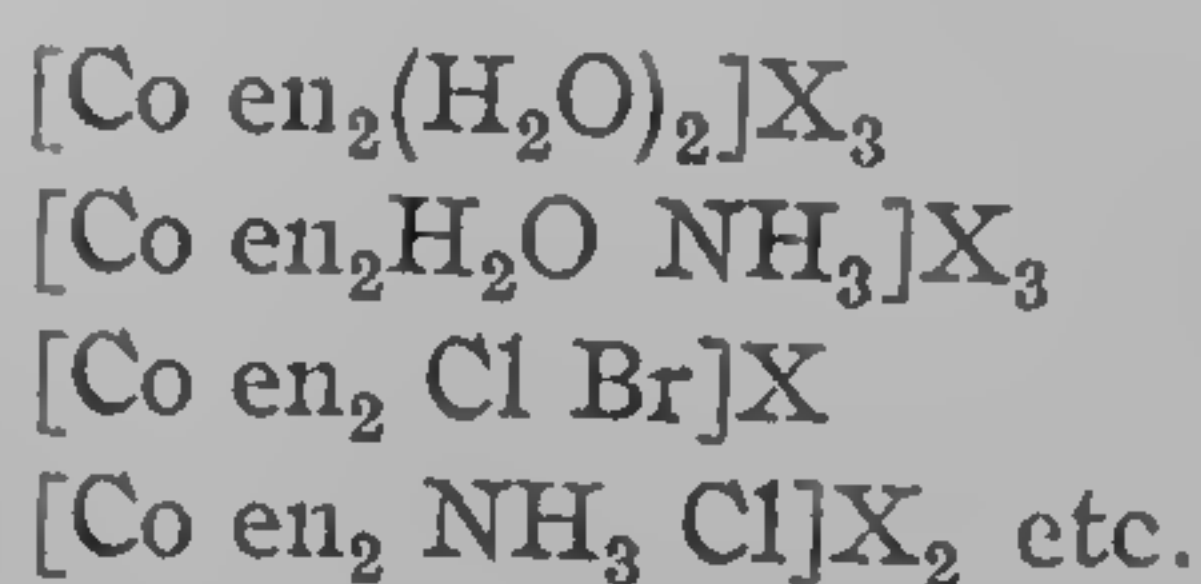
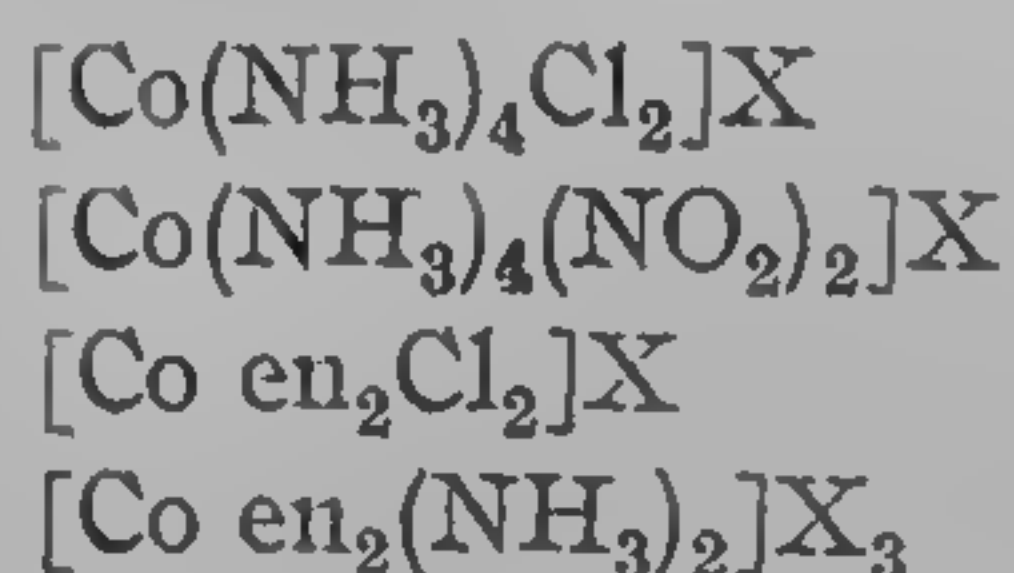
Folosind activitatea în trans a liganzilor, Cerniaev a reușit să prepare cele trei modificații izomere ale combinației $[\text{Pt(NH}_2\text{OH)(py)NH}_3(\text{NO}_2)]^+$. Mai recent, Gelman și colaboratorii au obținut cei trei izomeri geometrici ai combinațiilor $[\text{Pt(C}_2\text{H}_4)\text{NH}_3\text{Cl Br}]$, $[\text{Pt py NH}_3\text{Cl Br}]$, $[\text{Pt py NH}_3\text{Cl I}]$ și foarte recent au izolat trei modificații izomere ale combinației cu compoziția $[\text{Pt py NH}_3\text{Br NO}_2]$.

Combinații complexe cu număr de coordinație șase

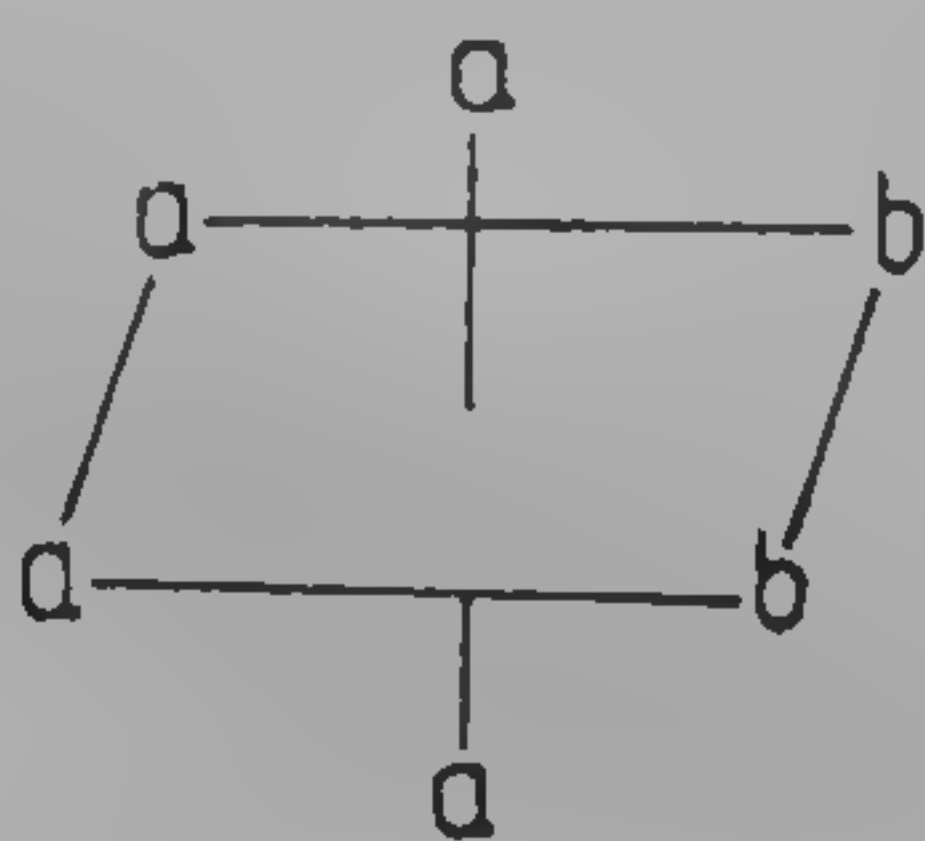
Combinații complexe cu liganzi mono- și bidentati. Cele mai multe combinații complexe hexacoordinate care prezintă această izomerie conțin liganzi mono- și bidentati și fac parte, din clasa tetraaminelor, pentaaminelor și hexaaminelor. Aceste combinații pot fi reprezentate prin următoarele formule generale:

Ma_4b_2 în care a reprezintă o amină monodentată sau a_2 , o amină bidentată, iar b un radical acid sau o moleculă neutră, și Ma_4bc în care a are aceeași semnificație, iar cei doi liganzi b și c sînt fie doi radicali acizi diferiți, fie două molecule neutre diferite, fie o moleculă neutră și un radical acid.

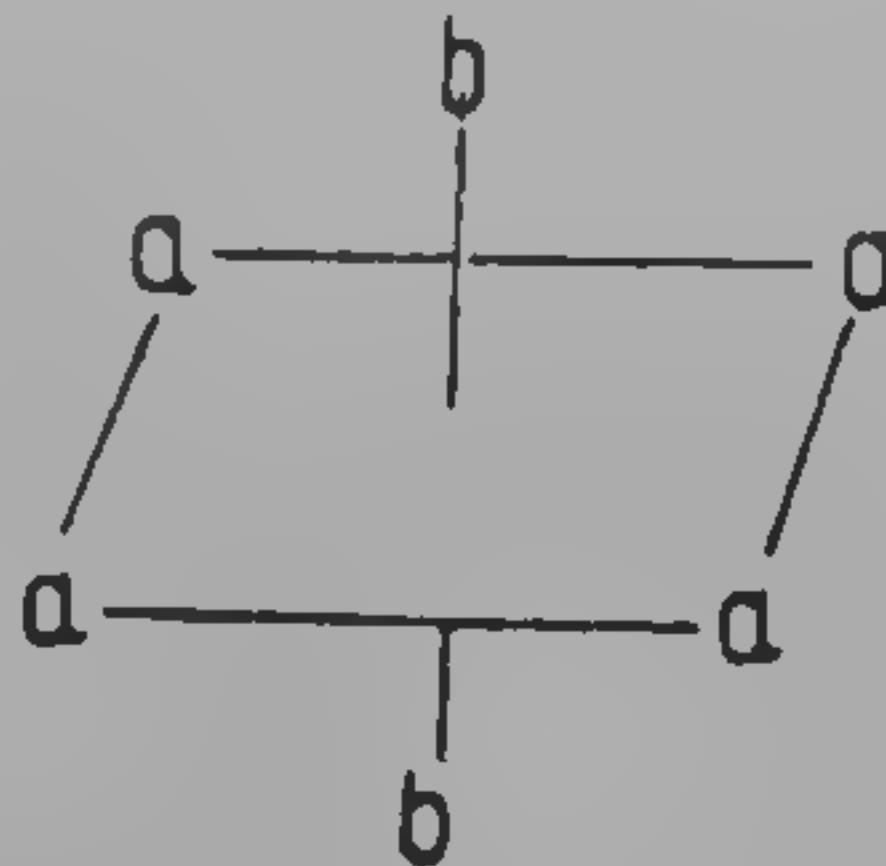
Dintre combinațiile complexe aparținînd acestor tipuri generale, pentru care izomerii geometrici sînt cunoscuți de multă vreme, pot fi citate:



Fiecare din aceste combinații poate exista sub forma a doi izomeri geometrici *cis* și *trans* cu structurile:



— cis —

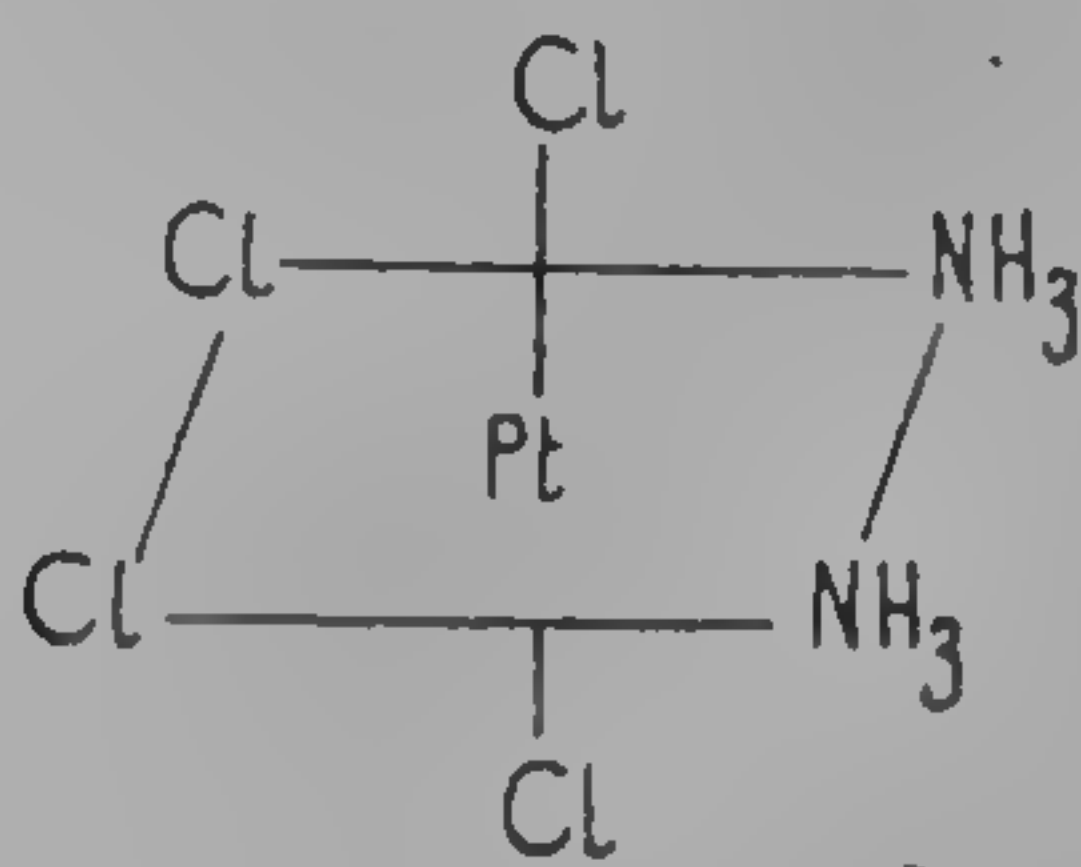


— trans —

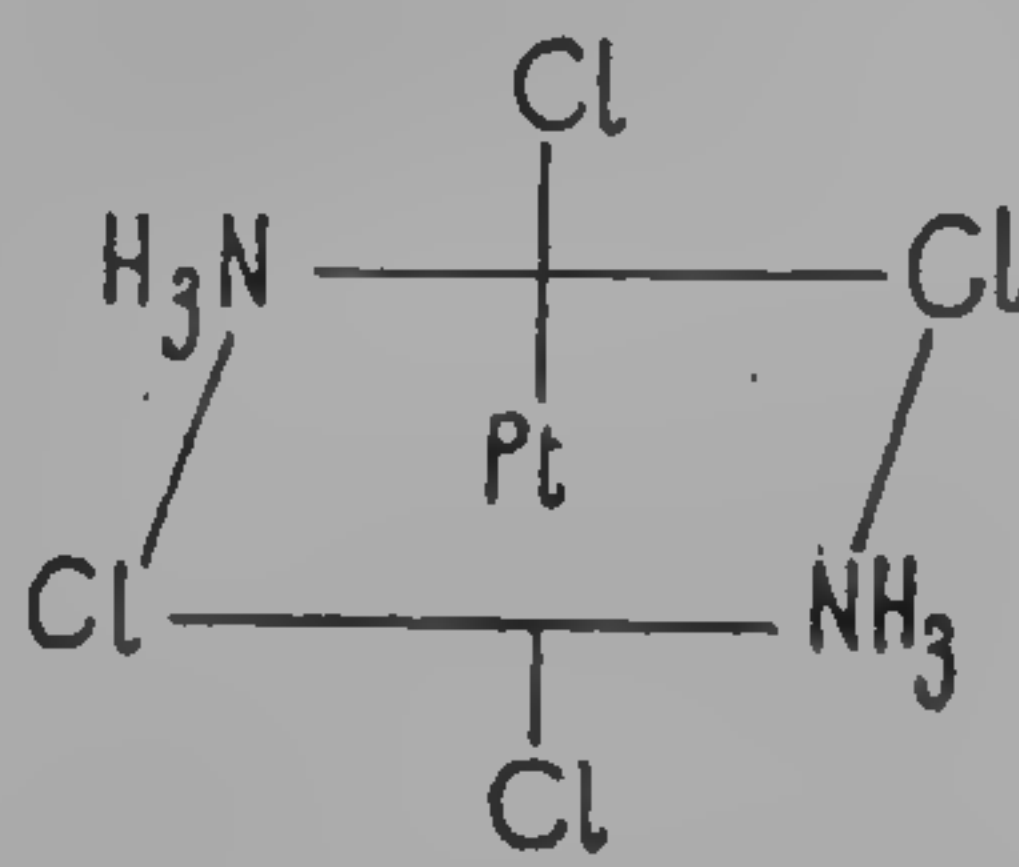
O izomerie de același fel se prevede și pentru combinațiile complexe de tipul tetraacido-diaminelor, pentru formula generală poate fi scrisă:

Ma_2b_4 unde a este o amină monodentată, iar b un radical acid.

O combinație complexă din această serie, care prezintă izomerie geometrică *cis-trans*, este $[Pt Cl_4(NH_3)_2]$ pentru care cele două modifi cații pot fi reprezentate:



— cis —

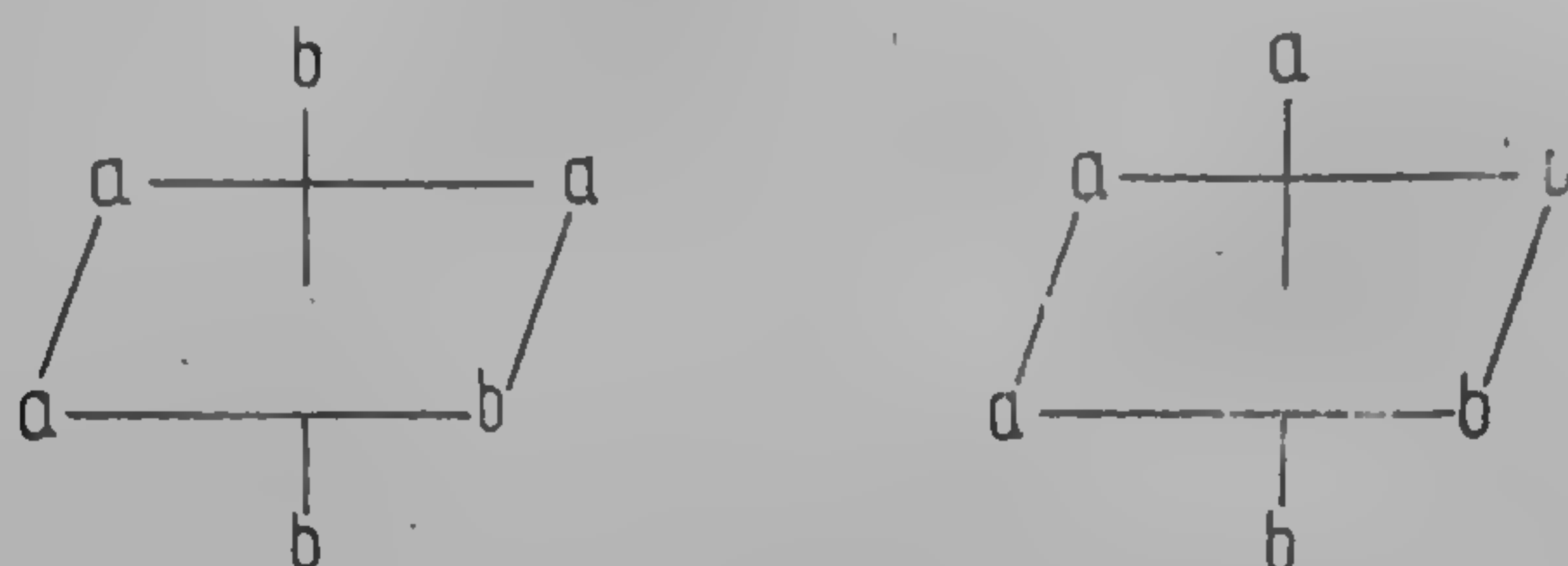


— trans —

În seria tetracidodiaminelor de cobalt nu s-a observat încă o asemenea izomerie. Combinațiile cu compoziția $M[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ se cunosc numai într-o singură modifi cație.

Un alt tip de combinații complexe pentru care se prevede proprietatea de a exista în două modifi cații izomere corespunde formulei generale:

Ma_3b_3 unde a și b sînt liganzi monodentați, molecule neutre sau molecule neutre și radicali acizi. Configurațiile celor doi izomeri geometrici ai unei astfel de combinații pot fi reprezentate schematic:



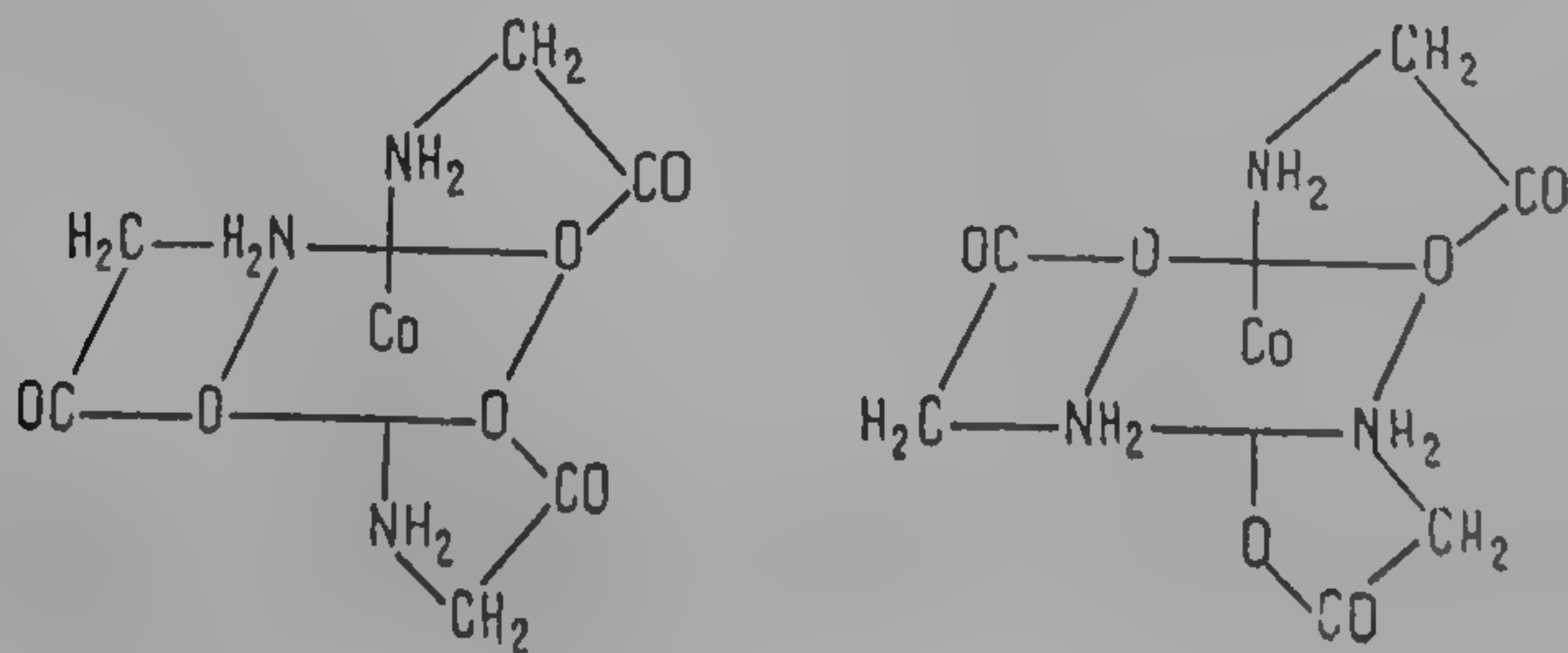
În afara acestor două configurații nu mai există nici o altă posibilitate de aranjare a liganzilor a și b în jurul unui ion central, într-o înconjurare octaedrică.

Izomerii geometrici a căror structură este indicată mai sus, se deosebesc între ei prin compoziția celor trei coordonate ale octaedrului. Pentru prima configurație, aceste coordonate sînt: b-b, a-a și a-b, în timp ce pentru a doua, toate coordonatele sînt identice: a-b, a-b și a-b.

Dintre combinațiile complexe, de acest tip, la care s-a observat proprietatea de a exista în două modifi cații, izomeri geometrici, pot fi citate: $[Co(NH_3)_3(H_2O)_3]^{3+}$ și $[Co(NH_3)_3(OH)_3]$.

Aceluiași tip general aparțin și combinațiile în care, grupările coordonate la ionul metalic central nu sînt independente, ci intră în compoziția aceleiași molecule. Astfel de combinații care conțin liganzi bidentați nesimetrice — cum sînt aminoacizii —, coordonați prin atomi donori diferiți, pot fi reprezentate prin formula generală $M(ab)_3$.

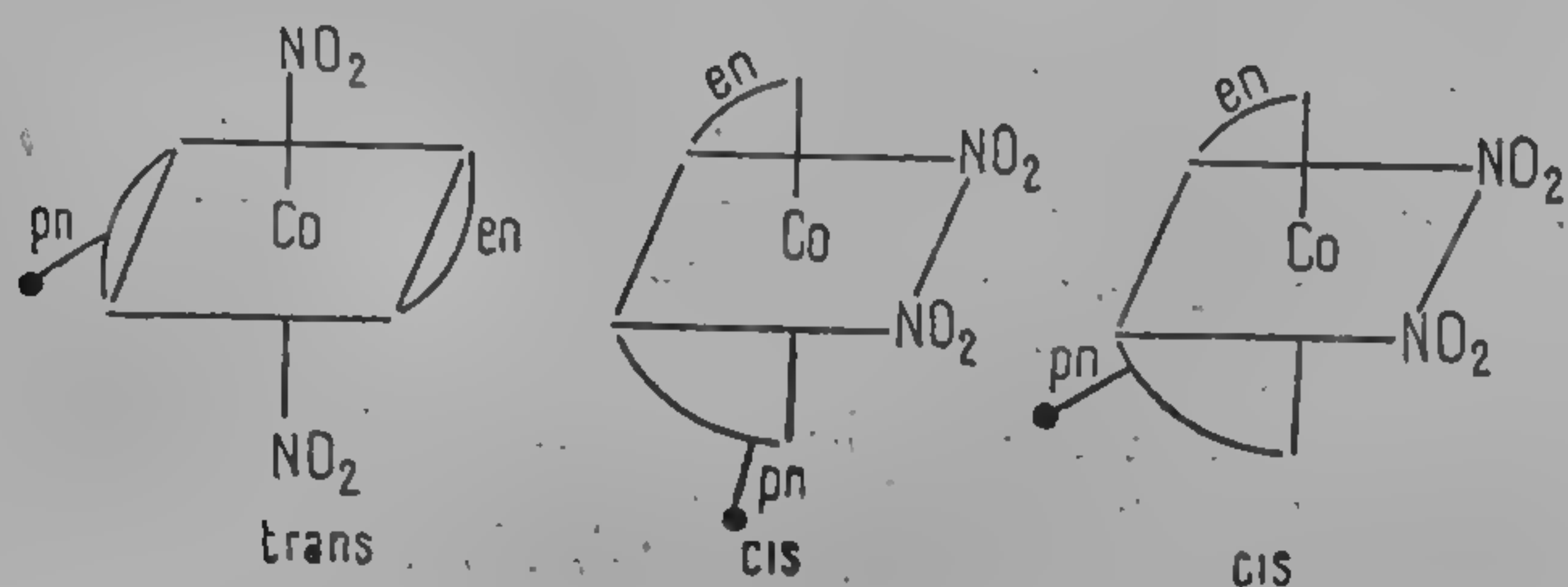
Din această categorie fac parte combinațiile complexe ale cobaltului (III) cu aminoacizi ca glicocol sau alanina, avînd compoziția $[Co G1^3]$, respectiv $[Co Ala_3]$ ($G1=CH_2(NH_2)COO^-$; $Ala=CH_3-CH(NH_2)COO^-$).



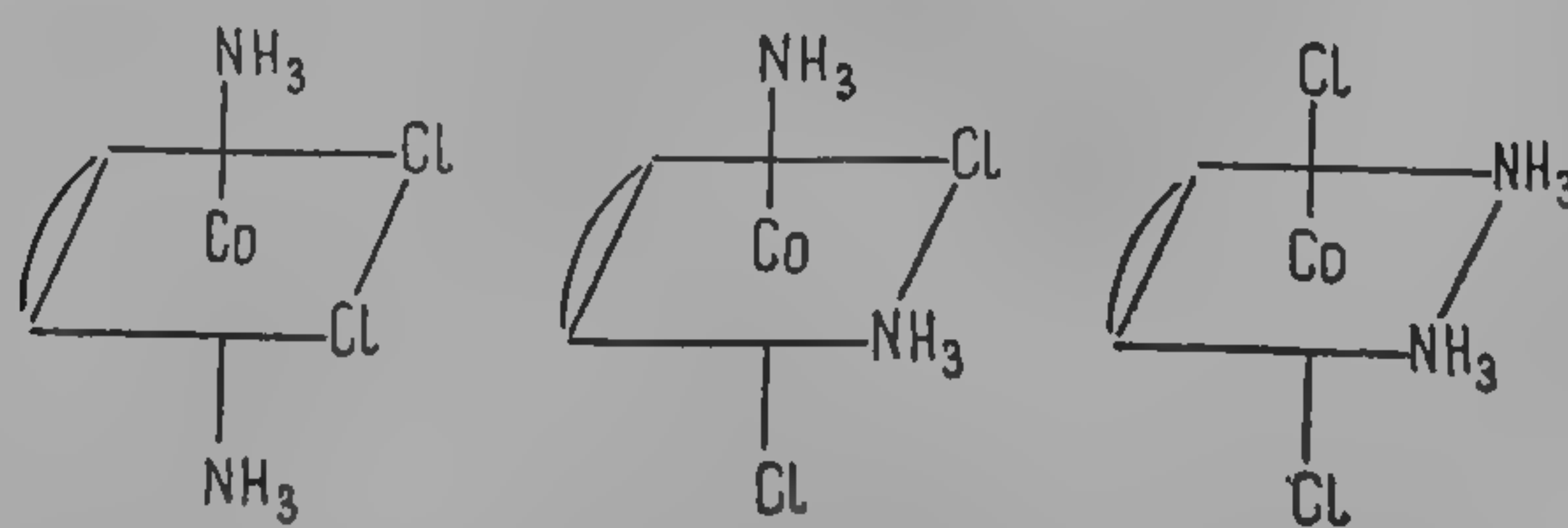
Configurațiile celor doi izomeri geometrici ai combinației $[\text{Co Gl}_3]$ pot fi reprezentate schematic ca mai sus:

Cele două modificări ale acestei combinații se obțin împreună, dar pot fi separate pe baza diferenței de solubilitate.

Un alt caz de izomerie geometrică, determinat de coordinarea unei molecule nesimetrice, cum este propilendiamina, este acela observat la combinația $[\text{Co en pn}(\text{NO}_2)_2]\text{Br}$. Cei doi atomi de azot, atomii donori ai moleculei de propilendiamină ($\text{pn}=\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$) nu sînt echivalenți, deoarece unul este legat la un carbon secundar, iar al doilea la un carbon terțial. Datorită acestui fapt, în modificarea cis a combinației menționate mai sus, propilendiamina poate fi coordinată în două moduri diferite, în funcție de poziția grupei metil (reprezentată prin simbolul \bullet) și anume:

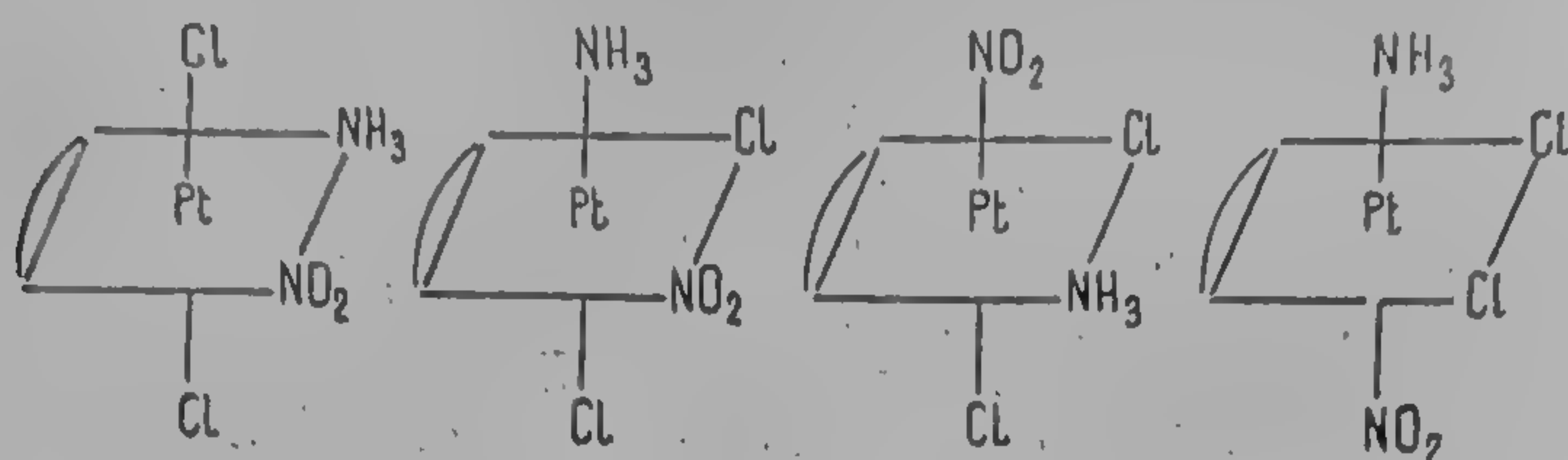


Alt tip de combinații complexe care pot prezenta izomerie geometrică sînt acelea care corespund formulei generale $[\text{M}(\text{AA})_2\text{a}_2\text{b}_2]$ în care numai doi liganzi monodentați a din formula indicată mai sus, Ma_4b_2 , sînt înlocuiți printr-o moleculă bidentată. Astfel, de exemplu, pentru combinația $[\text{Co en}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^+$ sînt posibile următoarele trei configurații: prima fiind trans-diamino-cis-dicloro; a doua cis-dicloro, cis-diamino, iar a treia cis-diamino-trans-dicloro.



Cînd gradul de complexitate al moleculei crește, datorită diversității liganzilor, numărul izomerilor geometrici, teoretic posibil, devine extrem de mare.

Astfel, de exemplu, pentru combinația cu compoziția $[\text{Pt en NH}_3 \text{NO}_2 \text{Cl}_2]\text{X}$, modelul octaedric prevede patru modificări izomere, și anume:



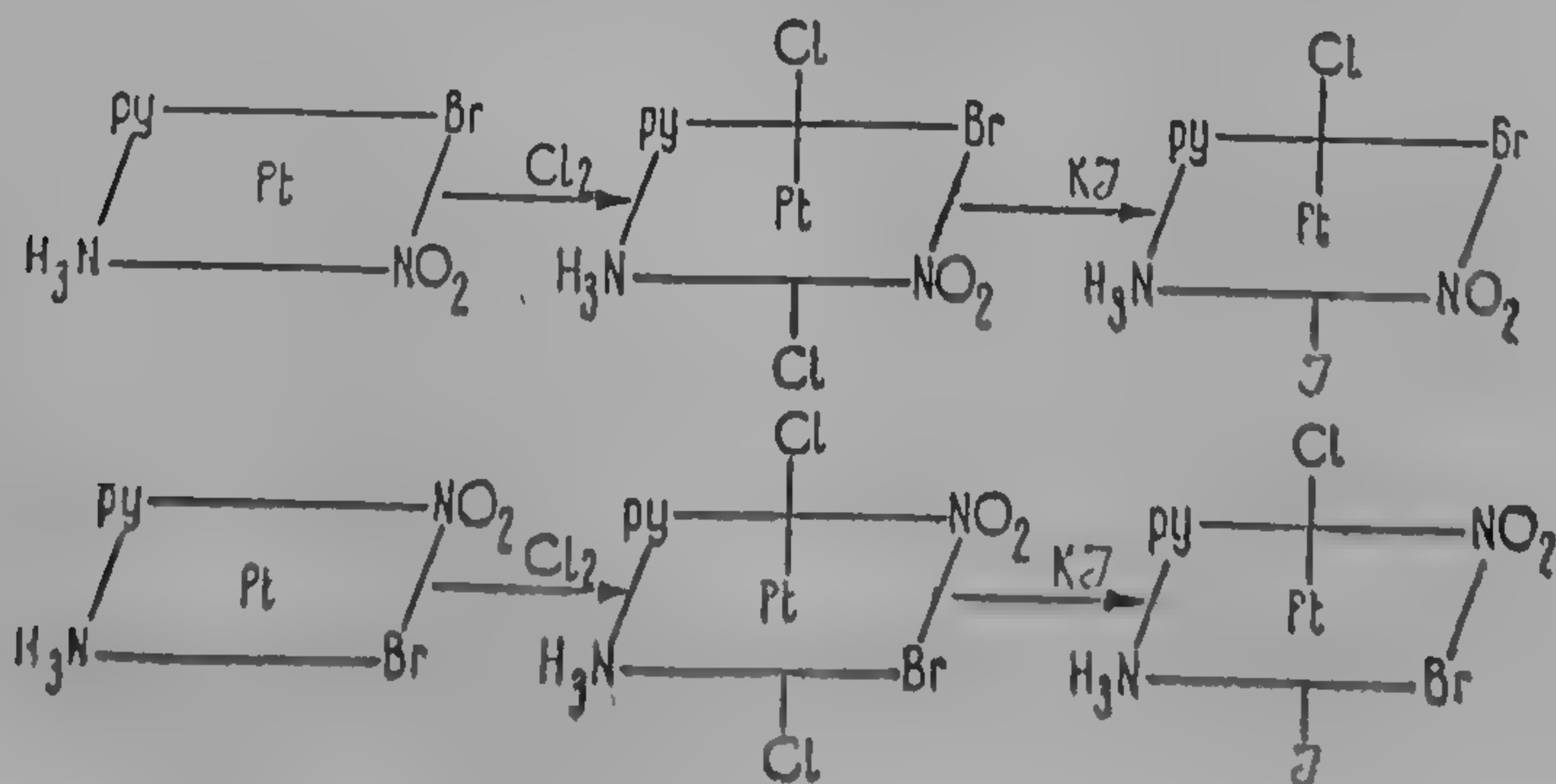
I. I. Cerneaev a reușit să obțină primii trei izomeri și să dovedească în mod riguros configurația lor. Cerneaev și Adrianova au obținut, de asemenea, cinci izomeri geometrici, din cei șase prevăzuți de modelul octaedric pentru combinația cu compoziția $[\text{Pt en NH}_3 \text{Cl Br NO}_2]$.

Pentru o combinație, în care ionul metalic central coordonează șase liganzi diferiți, adică de forma generală $[\text{M abcdef}]$ modelul octaedric prevede cincisprezece izomeri geometrici.

Obținerea în stare pură a izomerilor geometrici ai combinațiilor complexe tetracoordinate ale platinei bivalente cu patru liganzi diferiți a permis prepararea combinațiilor complexe octaedrice ale platinei tetravalente cu șase liganzi diferiți.

Folosind ca punct de plecare diferiți izomeri geometrici ai combinațiilor platinei bivalente, Gellman și Essen [1] au reușit să obțină pînă în momentul de față șapte izomeri geometrici ai combinației cu compoziția $[\text{Pt py NH}_3 \text{Cl Br J NO}_2]$ din totalul de cincisprezece izomeri teoretic posibili.

Ultimii doi izomeri geometrici au fost obținuți foarte recent (1967), folosind izomerii combinației $[\text{Pt NH}_3 \text{py Br NO}_2]$, conform reacțiilor:



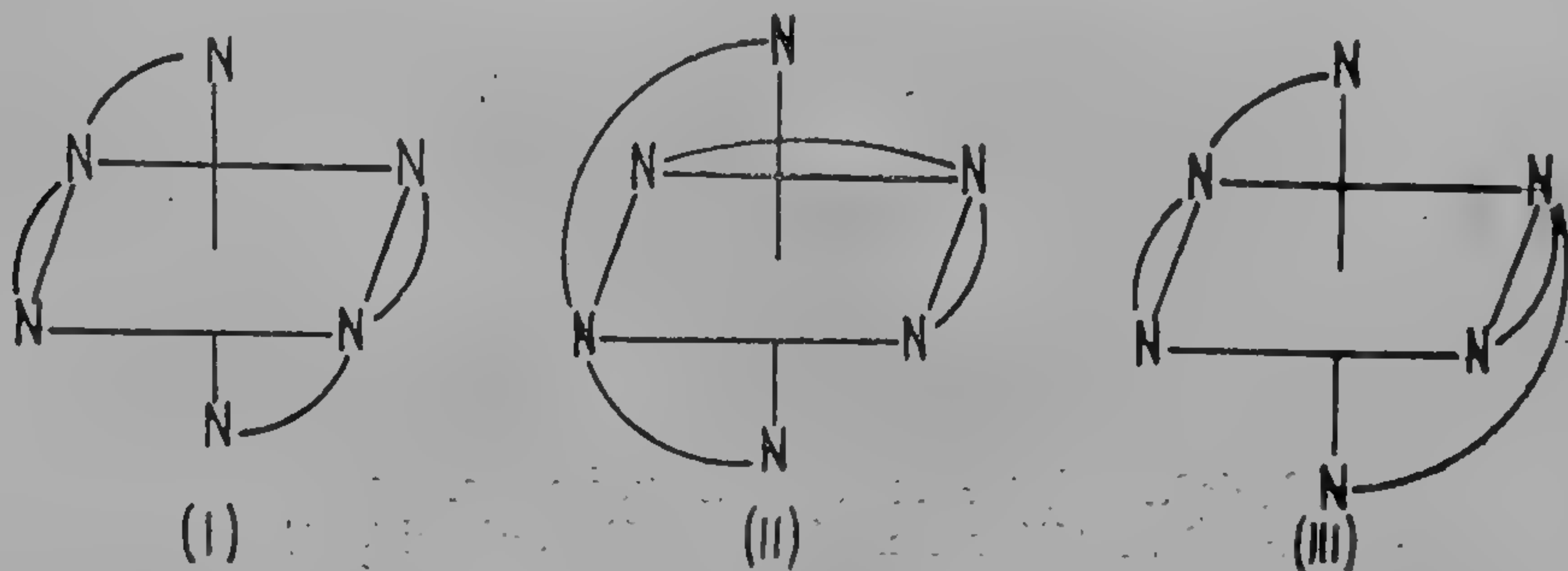
Combinații complexe cu liganzi tridentati. Cele mai multe combinații complexe care prezintă izomerie geometrică, sînt acelea care conțin liganzi mono și bidentati, după cum reiese de altfel și din marea varietate de tipuri de astfel de combinații, discutate în capitolul precedent.

Cu toate acestea, în ultima vreme studiul izomeriei geometrice la combinațiile complexe, conținînd liganzi cu o capacitate coordinativă mai mare decît doi, anume tri-, tetra- și pentadentați, a cunoscut o dezvoltare considerabilă.

În general, posibilitatea obținerii izomerilor geometrici ai combinațiilor complexe octaedrice conținînd liganzi polidentati depinde în primul rînd de stereochemia moleculei ligandului.

În funcție de cerințele sterice ale moleculei lor, liganzii polidentati pot adopta fie o singură configurație în care caz izomeria geometrică este exclusă, fie datorită flexibilității moleculei lor, aceștia pot adopta diverse configurații posibile în jurul ionului central, permițînd astfel izomeria geometrică.

O combinație complexă octaedrică conținînd cel mai simplu ligand tridentat, dietilentriamina $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, -dien- de forma generală $[\text{M}(\text{dien})_2]^{n+}$, poate exista în trei modificații geometrice, și anume:



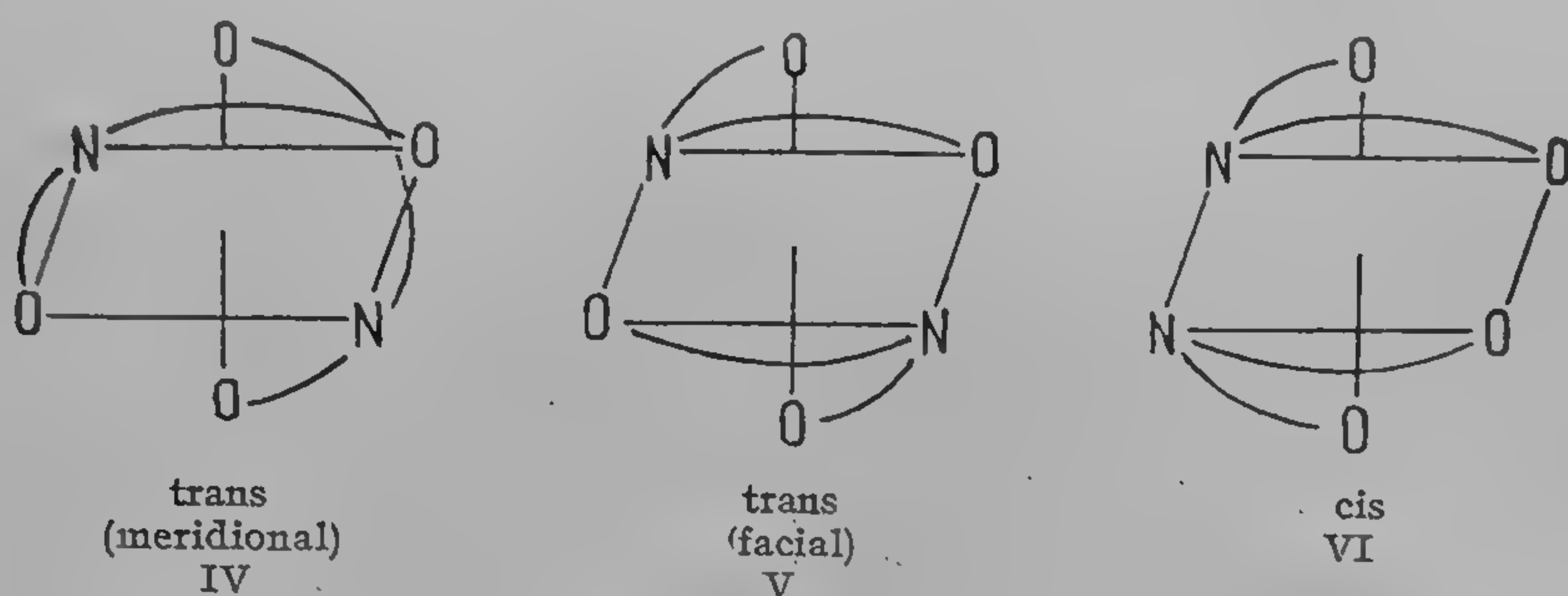
Din cauza stereochemiei tetraedrice a azotului tetracovalent în combinația cu structura II, ciclurile chelate sînt puțin deformate și distorsionate de la planul conținînd atomii de azot. Datorită acestui fapt este de așteptat ca izomerul cu această structură să fie mai puțin stabil decît ceilalți.

Spre deosebire de ligandul tridentat, dien, considerat mai sus, 2, 2', 2'' — tripiridilul — un ligand tridentat plan — poate ocupa cele șase poziții în jurul unui ion metalic hexacoordinat, numai într-un singur aranjament, și anume acela în care moleculele ligandului sînt situate în două planuri ecuatoriale, care fac între ele un unghi drept — configurație corespunzătoare structurii II. Această comportare este determinată de faptul că direcțiile legăturilor azot-metal trebuie să fie în planul ciclurilor piridinice, care, pentru rezonanță maximă trebuie să fie coplanare. Rezultă deci că ciclurile chelate și cele piridinice trebuie să fie de asemenea coplanare.

O grupă de combinații complexe conținînd liganzi tridentati cu atomi donori diferiți, care au fost studiate în scopul caracterizării lor din punct

de vedere stereochemic sînt acelea care conțin acidul iminodiacetic (IDA) și metiliminodiacetic (MIDA) de forma $[\text{Co}(\text{IDA})_2]^-$ și $[\text{Co}(\text{MIDA})_2]^-$ [2] ca și o serie de combinații complexe cu liganzi tridentati micști dintre care unul este dietilentriamina (dien), iar al doilea unul din următorii acizi aminodiacarboxilici: iminodiacetic, metiliminodiacetic și piridin-2,6-dicarboxilic (PDC), de forma: $[\text{Codien}(\text{IDA})]^+$, $[\text{Codien}(\text{MIDA})]^+$ $[\text{Co}(\text{dien})(\text{PDC})]^+$ [3].

Configurațiile celor trei izomeri geometrici ai combinațiilor cu liganzi tridentati identici sînt reprezentate schematic mai jos, (sînt indicați numai atomii donori; cis și trans se referă la poziția atomilor de azot):



Combinația $[\text{Co}(\text{IDA})_2]^-$ a fost obținută în două forme izomere, și anume cis și trans facial în timp ce combinația $[\text{Co}(\text{MIDA})_2]^-$ a fost obținută numai într-o singură modificare.

Din examinarea schemelor reprezentînd posibilitățile de coordinare ale acestor liganzi tridentati într-o configurație octaedrică se poate prevedea că din cauza unghiurilor de legătură la atomul de azot mult mai favorabile, structura trans facială (V) se va realiza mai ușor.

Din categoria combinațiilor complexe cu liganzi tridentati micști merită să fie menționată combinația $[\text{Co}(\text{dien}(\text{IDA}))]^+$, care reprezintă primul caz, în care de la o combinație octaedrică, conținînd doi liganzi tridentati, au fost obținute toate cele trei modificări izomere posibile.

Studiile efectuate asupra combinațiilor complexe menționate mai sus, conținînd liganzi tridentati identici sau micști, conduc la concluzia că, în general, posibilitatea de separare a diversilor izomeri geometrici depinde de stereochemia moleculei ligandului.

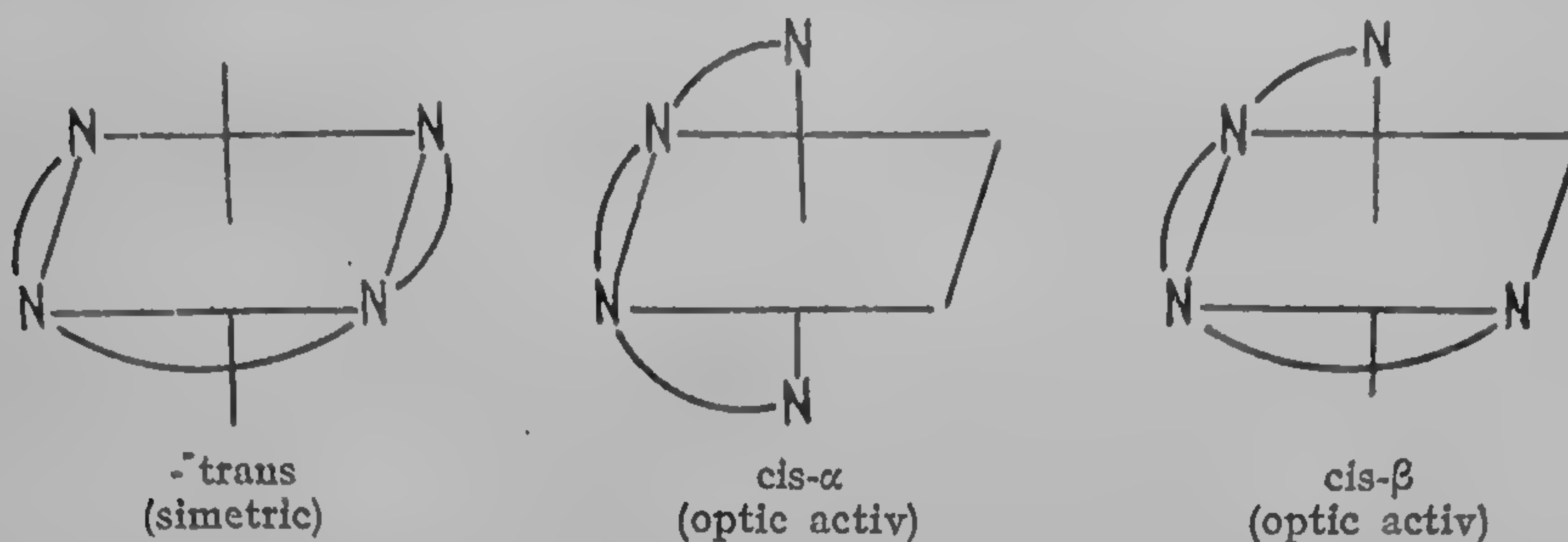
Deformarea ligandului și interacțiunile sterice pe care coordonarea lui le induce în molecula combinației complexe, depind de configurația realizată într-o măsură determinată la rîndul ei de stereochemia însăși a moleculei ligandului.

Combinații complexe cu liganzi tetradentați. Cel mai simplu ligand tetradentat este trietilen-tetramina:



Datorită flexibilității moleculei sale, acest ligand se poate coordina la un ion metalic central hexacoordinat fie într-un aranjament plan, fie într-unul

neplan, conducând la trei izomeri geometrici, reprezentați schematic ca mai jos:



Configurația trans prezintă două plane de simetrie, astfel încât combinațiile complexe cu această configurație nu sînt dedublabile în antipozii optici.

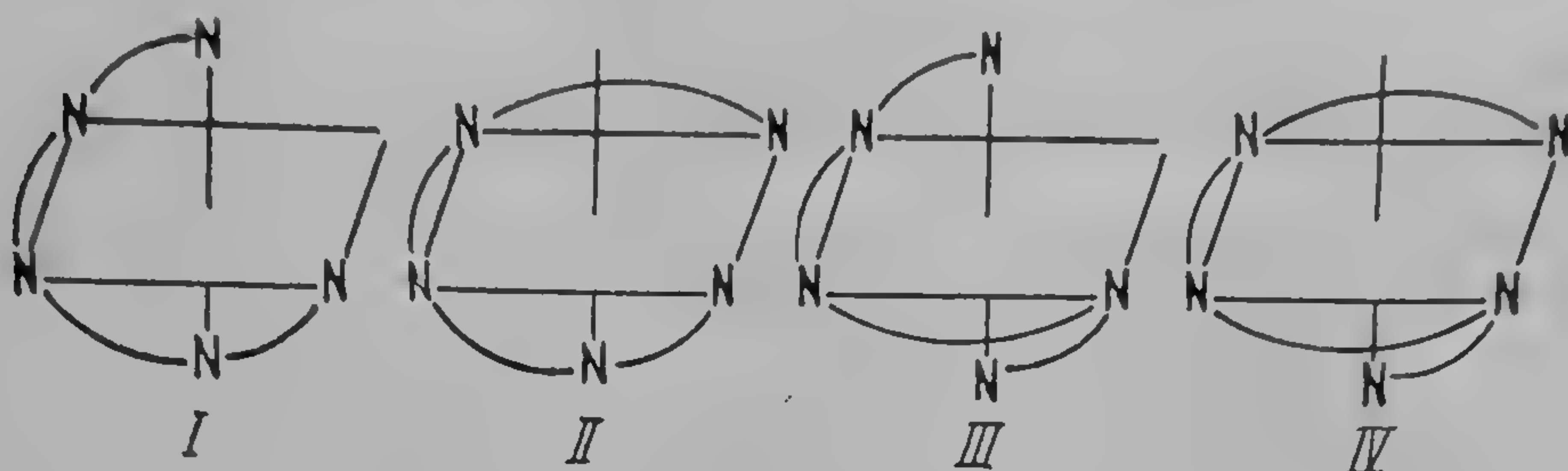
Deoarece nici una din configurațiile cis nu prezintă plan și centru de simetrie, ambele trebuie să existe în forme enantiomere.

Din cauza stereochemiei tetraedrice a atomilor de azot, deformarea ligandului va fi cea mai mare în configurația trans și cea mai mică în configurația cis- α . Prima combinație conținînd acest ligand, anume $[\text{Co trien Cl}_2]\text{Cl}$ a fost obținută de Basolo care pe baza asemănării spectrului de absorbție, cu acela al combinației cis- $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, i-a atribuit configurația cis [4]. Această structură a fost apoi confirmată prin dedublarea combinației respective. Recent Sargerson și Searle [5] au izolat toate cele trei modificări ale cationului $[\text{Co}(\text{trien})\text{Cl}_2]^+$ și au dedublat ambele modificări cis. De la combinațiile $[\text{Cr trien X}_2]\text{Y}$ s-a obținut însă numai o modificare, căreia pe baza determinărilor efectuate i s-a atribuit configurația cis- α .

Un alt ligand tetradentat ale cărui combinații complexe au fost studiate din punct de vedere al stereochemiei lor este tetramina cu lanț liniar 1, 3-bis(2-amino-etilamino)propan (beap), $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ [6]. Acest ligand este foarte asemănător ligandului tetradentat trien, menționat mai sus, de care diferă numai prin faptul că are o punte trimetilenică în locul punții etilenice.

Cu acest ligand au fost preparate și caracterizate două modificări ale combinației $[\text{Co beap Cl}_2]\text{Cl}$, una de culoare verde, a doua violetă. Pentru aceste combinații ca și pentru cele menționate mai sus sînt posibili trei izomeri geometrici, și anume trans, cis- α și cis- β . Deoarece diferențele structurale între cei doi liganzi sînt neînsemnate este de așteptat ca spectrele I.R. ale combinațiilor complexe, conținînd acești liganzi să fie foarte asemănătoare pentru cazurile în care aceștia sînt coordinați în același mod. Compararea spectrelor IR și a spectrelor electronice ale celor două modificări ale combinației $[\text{Co beap Cl}_2]\text{Cl}$ cu spectrele combinațiilor, conținînd ligandul trietilentetramină, permite atribuirea configurațiilor trans și cis- α , primelor combinații.

Combinatii complexe cu liganzi pentadentați. Coordinarea unui ligand pentadentat liniar, la un ion metalic central octaedric, conduce la următoarele structuri:



Pentru ligandul pentadentat tetraetilenpentamina(tetren):



care se poate coordina la un ion metalic central octaedric prin toți cei cinci atomi de azot, modelele moleculare arată că toate configurațiile pot fi realizate deși nu cu aceeași ușurință.

Folosind acest ligand, House și Garner [7] reușesc să prepare și să caracterizeze prin spectrele lor de absorbție unii din izomerii geometrici ai combinațiilor de forma $[\text{M}(\text{tetren})\text{X}]\text{Y}$, unde M este cobalt (III) sau crom (III).

Astfel pentru combinația $[\text{Co}(\text{tetren})\text{Cl}]\text{ZnCl}_4$, autorii reușesc să separe două modifiții, α și β , cărora pe baza spectrelor lor de absorbție (IR și vizibil) le atribuie structurile probabile I și II.

Pentru combinația analogă de crom, a fost obținută o singură modifiție, căreia pe baza asemănării spectrului I.R. cu acela al modifiției α a combinației $[\text{Co}(\text{tetren})\text{Cl}]\text{ZnCl}_4$, i-a fost atribuită aceeași configurație.

Cercetarea schemelor reprezentate mai sus arată că în perechea de izomeri cu configurațiile I—II, trecerea de la o configurație la alta se realizează prin deplasarea unei grupe amină primară; același lucru este valabil și pentru perechea de configurații III—IV. Ținând seama de ușurința cu care cele două modifiții obținute α și β pot fi interconvertite chimic, este probabil ca acestea să se găsească între ele în același raport ca perechea de izomeri I și II sau III și IV.

Din cercetarea schemelor indicate reiese de asemenea că în perechea de izomeri cu configurațiile I și II nici una, respectiv numai una din grupele amină secundară, este deformată de la unghiul tetraedric normal, în timp ce pentru izomerii cu configurațiile III și IV una, respectiv două grupe amină secundară sînt deformate.

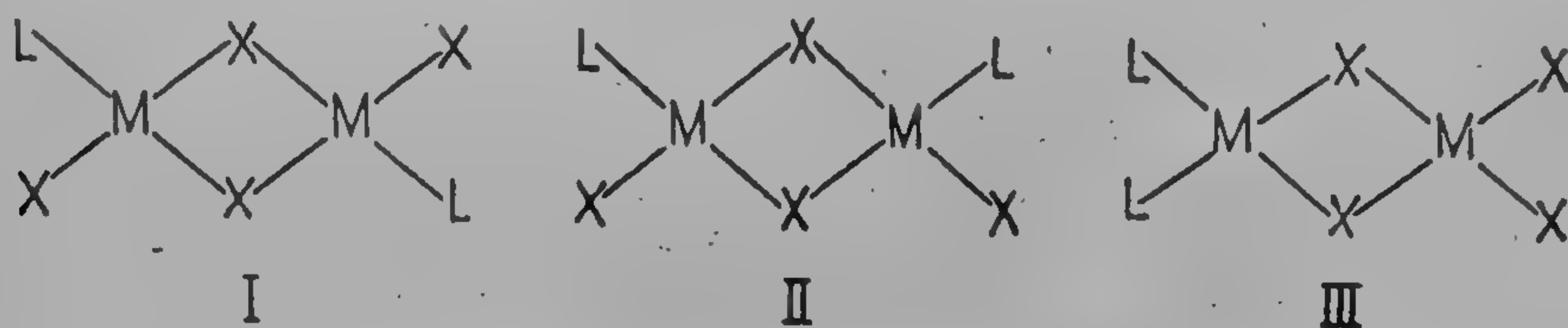
Această constatare poate fi interpretată în sensul că cele două modifiții ale combinației $[\text{Co}(\text{tetren})\text{Cl}]\text{ZnCl}_4$ corespund configurațiilor I și II.

Din studiile efectuate de House și Garner, asupra combinațiilor complexe de tipul $[\text{Co}(\text{tetren})\text{X}]^{2+}$, se ajunge la o concluzie interesantă și anume, configurația izomerului obținut pare să fie sensibilă la natura ligandului X.

Astfel când $X = Cl^-$, Br^- și NCS^- se obțin ambele modifi cații (α și β); când $X = H_2O$, OH^- , N_3^- și ONO^- , se obțin numai izomerii α , iar când $X = NO_2^-$, numai izomerii β .

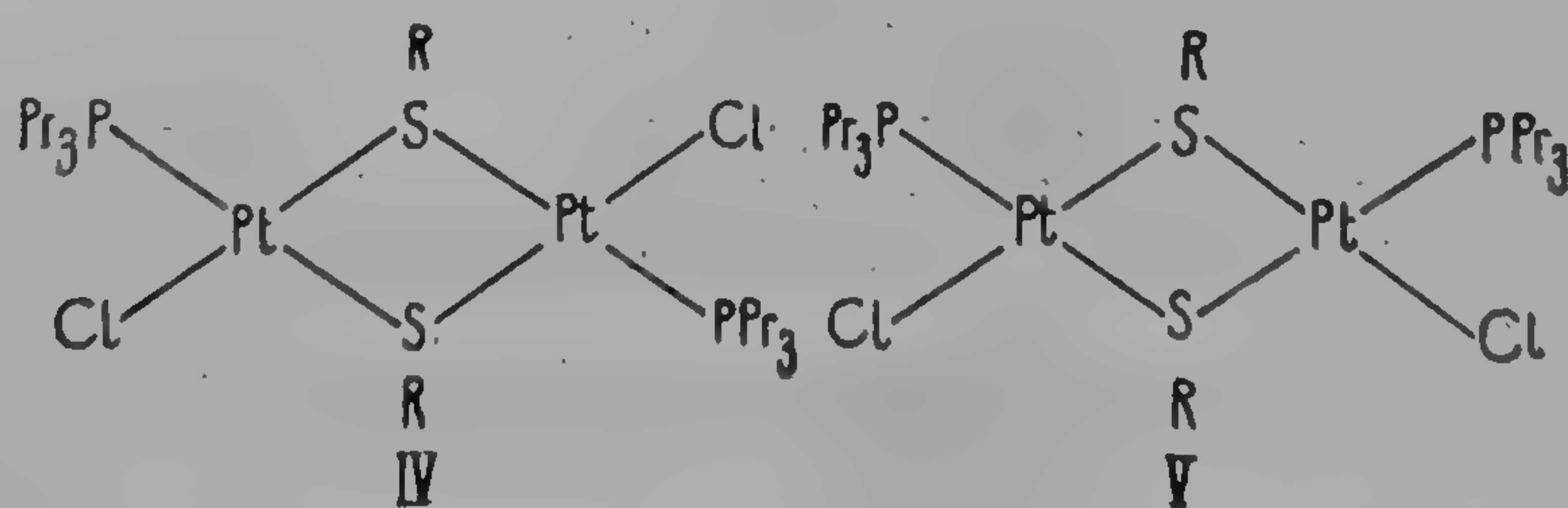
Combinația α -[Co tetren ONO]ZnCl₄ prezintă un caz interesant de dublă izomerizare — de legătură și geometrică. Astfel în circa patru zile în stare solidă la 25°, sau într-o oră la 110°, această combinație suferă izomerizarea la β -[Co(tetren) NO_2]ZnCl₄. Această modificare structurală se reflectă în variația de culoare, de la orange la galben, ca și în modificările care apar în spectrul IR, și care indică conversia de la modifi cația α la β , și de la nitrito la nitro. Aceste modificări structurale ar putea fi explicate pe de o parte prin tendința de formare a nitroderivatului mult mai stabil din punct de vedere termodinamic, iar pe de altă parte rearanjarea ligandului pentadentat, ca o consecință a cerințelor sterice mai mari ale grupării nitro.

X *Combinații complexe polinucleare.* Dintre combinațiile complexe binucleare cu număr de coordinație patru prezintă izomerie geometrică combinațiile care aparțin tipului general $M_2L_2X_4$. Teoretic o astfel de combinație poate să existe în următoarele forme izomere:



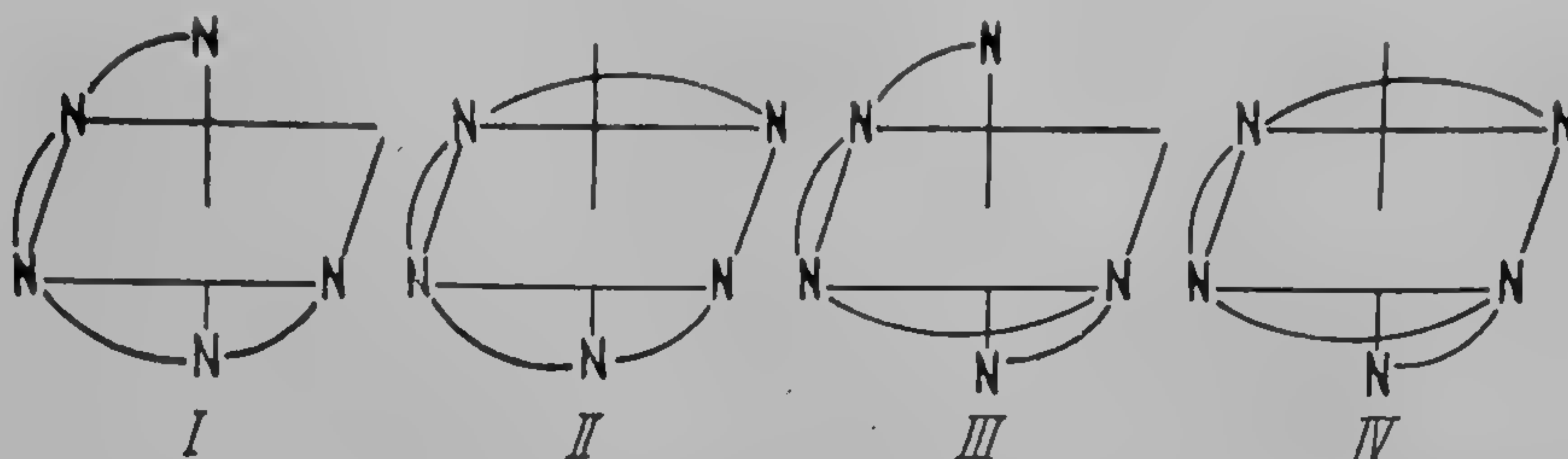
Combinația $[Pt_2(PPr_3)_2Cl_4]$ se cunoaște în stare solidă într-o singură modifi cație, căreia i s-a atribuit configurația I trans. Măsurători de moment de dipol efectuate asupra soluțiilor benzenice indică o cantitate foarte mică (circa 2%) din modifi cația cis(II) în echilibru cu modifi cația I, trans.

Pentru combinațiile de forma $[Pt_2(SR)_2(PPr_3)_2Cl_2]$ au fost izolate ambele modifi cații — cis și trans — cu structurile:



Posibilitatea separării în aceste cazuri a ambelor modifi cații, este atribuită faptului că puntea tio, fiind mult mai stabilă decât aceea realizată prin clor, tendința combinațiilor de a disocia în fragmente monomere este mai mică.

Combinatii complexe cu liganzi pentadentați. Coordinarea unui ligand pentadentat liniar, la un ion metalic central octaedric, conduce la următoarele structuri:



Pentru ligandul pentadentat tetraetilenpentamina(tetren):



care se poate coordina la un ion metalic central octaedric prin toți cei cinci atomi de azot, modelele moleculare arată că toate configurațiile pot fi realizate deși nu cu aceeași ușurință.

Folosind acest ligand, House și Garner [7] reușesc să prepare și să caracterizeze prin spectrele lor de absorbție unii din izomerii geometrici ai combinațiilor de forma $[\text{M}(\text{tetren})\text{X}]\text{Y}$, unde M este cobalt (III) sau crom (III).

Astfel pentru combinația $[\text{Co}(\text{tetren})\text{Cl}]\text{ZnCl}_4$, autorii reușesc să separe două modifi cații, α și β , cărora pe baza spectrelor lor de absorbție (IR și vizibil) le atribuie structurile probabile I și II.

Pentru combinația analogă de crom, a fost obținută o singură modifi cație, careia pe baza asemănării spectrului I.R. cu acela al modifi cației α a combinației $[\text{Co}(\text{tetren})\text{Cl}]\text{ZnCl}_4$, i-a fost atribuită aceeași configurație.

Cercetarea schemelor reprezentate mai sus arată că în perechea de izomeri cu configurațiile I—II, trecerea de la o configurație la alta se realizează prin deplasarea unei grupe amină primară; același lucru este valabil și pentru perechea de configurații III—IV. Ținând seama de ușurința cu care cele două modifi cații obținute α și β pot fi interconvertite chimic, este probabil ca acestea să se găsească între ele în același raport ca perechea de izomeri I și II sau III și IV.

Din cercetarea schemelor indicate reiese de asemenea că în perechea de izomeri cu configurațiile I și II nici una, respectiv numai una din grupele amină secundară, este deformată de la unghiul tetraedric normal, în timp ce pentru izomerii cu configurațiile III și IV una, respectiv două grupe amină secundară sînt deformate.

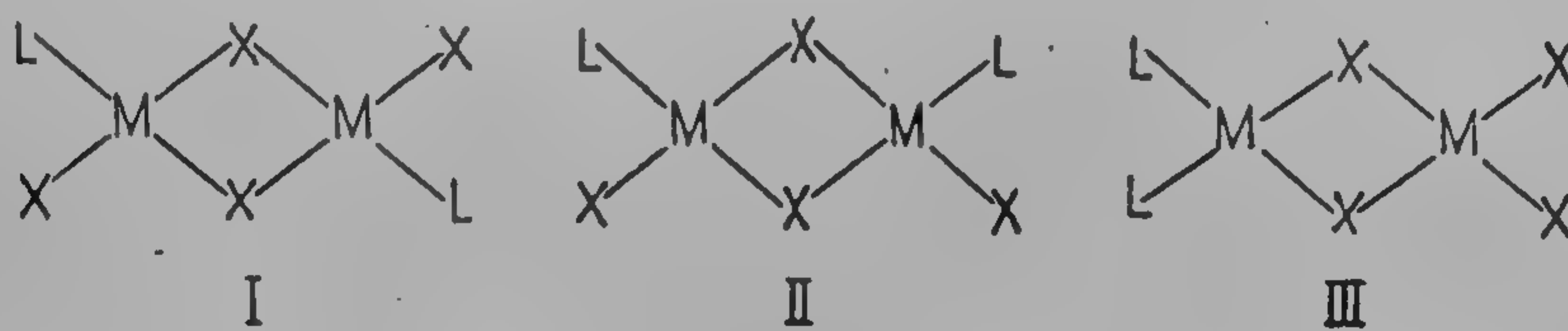
Această constatare poate fi interpretată în sensul că cele două modifi cații ale combinației $[\text{Co}(\text{tetren})\text{Cl}]\text{ZnCl}_4$ corespund configurațiilor I și II.

Din studiile efectuate de House și Garner, asupra combinațiilor complexe de tipul $[\text{Co}(\text{tetren})\text{X}]^{2+}$, se ajunge la o concluzie interesantă și anume, configurația izomerului obținut pare să fie sensibilă la natura ligandului X.

Astfel când $X = \text{Cl}^-$, Br^- și NCS^- se obțin ambele modifi cații (α și β); când $X = \text{H}_2\text{O}$, OH^- , N_3^- și ONO^- , se obțin numai izomerii α , iar când $X = \text{NO}_2^-$, numai izomerii β .

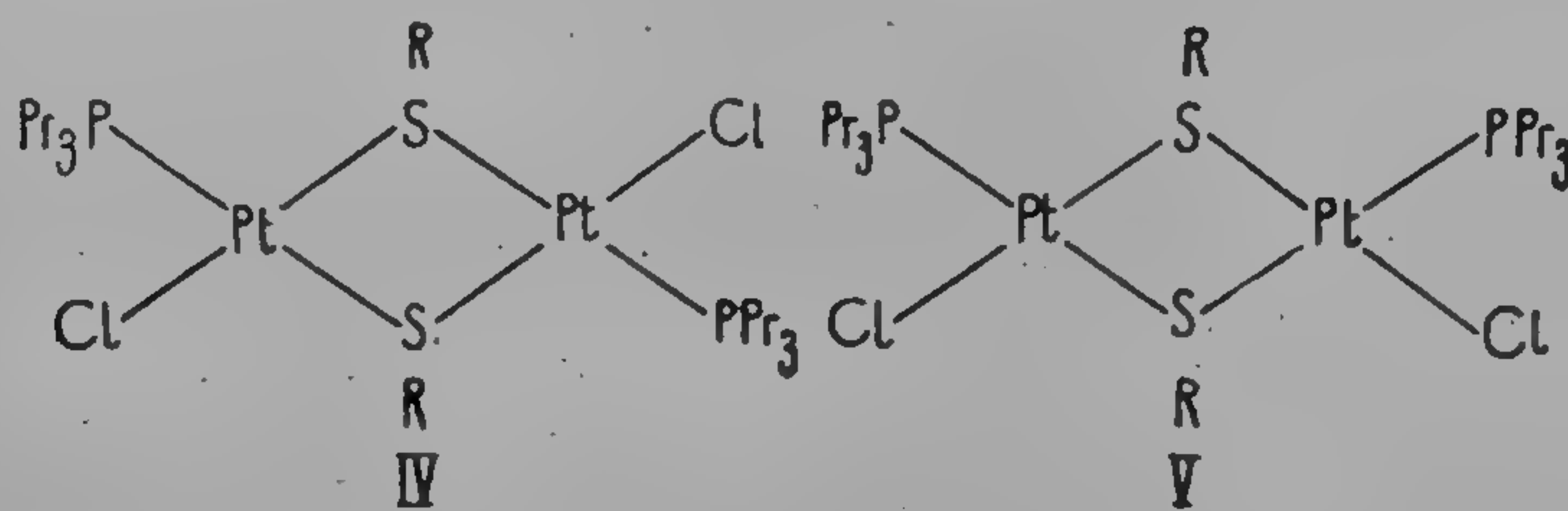
Combinația α -[Co tetren ONO] ZnCl_4 prezintă un caz interesant de dublă izomerizare — de legătură și geometrică. Astfel în circa patru zile în stare solidă la 25° , sau într-o oră la 110° , această combinație suferă izomerizarea la β -[Co(tetren) NO_2] ZnCl_4 . Această modificare structurală se reflectă în variația de culoare, de la orange la galben, ca și în modificările care apar în spectrul IR, și care indică conversia de la modifi cația α la β , și de la nitrito la nitro. Aceste modificări structurale ar putea fi explicate pe de o parte prin tendința de formare a nitroderivatului mult mai stabil din punct de vedere termodinamic, iar pe de altă parte rearanjarea ligandului pentaden-tat, ca o consecință a cerințelor sterice mai mari ale grupării nitro.

X Combinații complexe polinucleare. Dintre combinațiile complexe binucleare cu număr de coordinație patru prezintă izomerie geometrică combinațiile care aparțin tipului general $\text{M}_2\text{L}_2\text{X}_4$. Teoretic o astfel de combinație poate să existe în următoarele forme izomere:



Combinația $[\text{Pt}_2(\text{PPr}_3)_2\text{Cl}_4]$ se cunoaște în stare solidă într-o singură modifi cație, careia i s-a atribuit configurația I trans. Măsurători de moment de dipol efectuate asupra soluțiilor benzenice indică o cantitate foarte mică (circa 2%) din modifi cația cis(II) în echilibru cu modifi cația I, trans.

Pentru combinațiile de forma $[\text{Pt}_2(\text{SR})_2(\text{PPr}_3)_2\text{Cl}_2]$ au fost izolate ambele modifi cații — cis și trans — cu structurile:



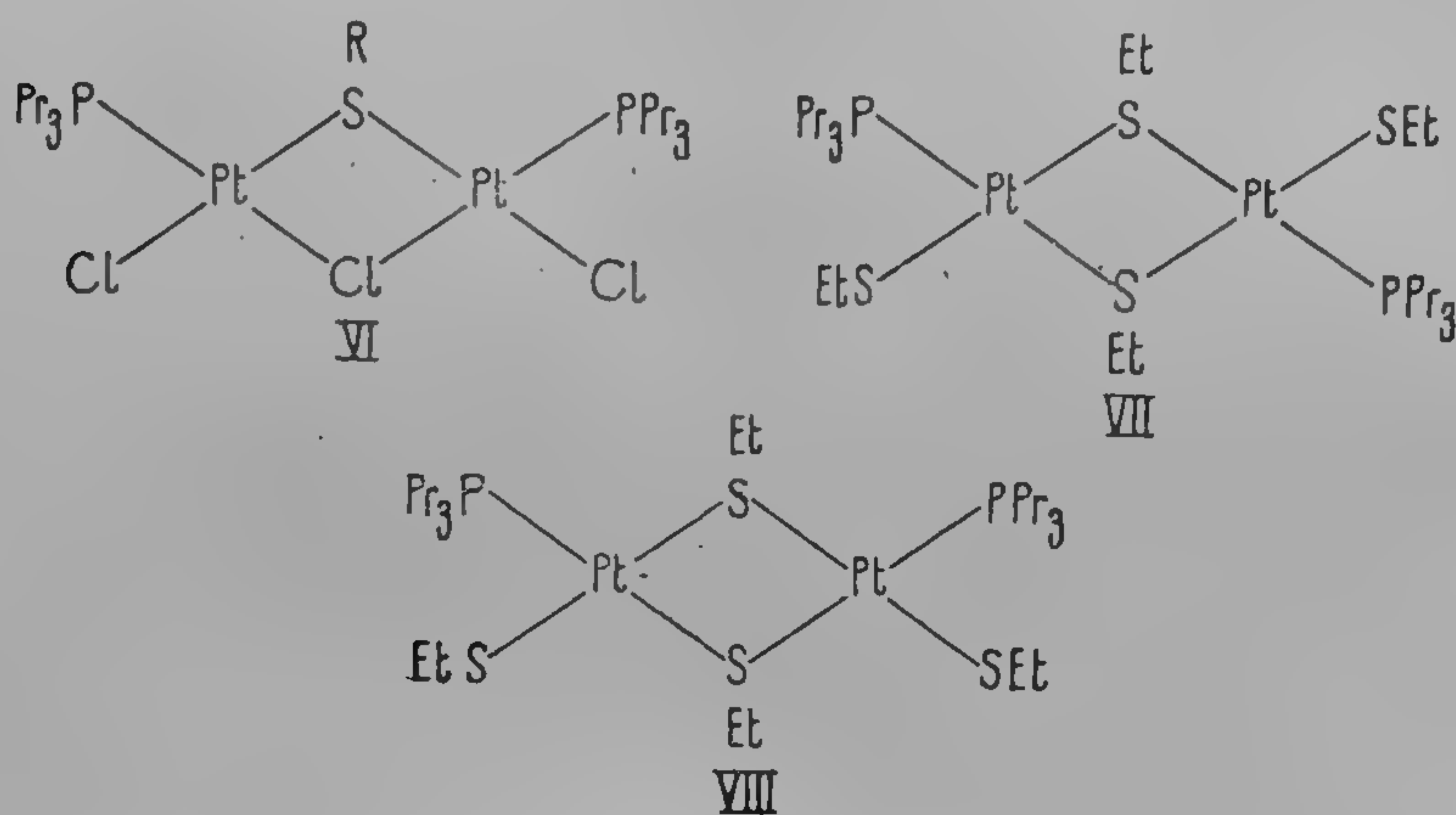
Posibilitatea separării în aceste cazuri a ambelor modifi cații, este atribuită faptului că puntea tio, fiind mult mai stabilă decât aceea realizată prin clor, tendința combinațiilor de a disocia în fragmente monomere este mai mică.

Cele două modificații izomere sînt stabile în benzen la temperatura ordinară, dar în benzen fierbinte sau în prezența unor cantități catalitice de tripropilfosfină, modificarea trans este complet convertită la modificarea cis.

Combinarea analogă de paladiu $[\text{Pd}_2(\text{Pr}_3\text{P})_2(\text{SEt})_2\text{Cl}_2]$, a fost obținută în stare solidă într-o singură modificare, corespunzătoare configurației cis.

În benzen la 25° această combinație izomerizează parțial, conducînd la un amestec în care modificarea cis — apreciată din măsurători de dipol — predomină, fiind în proporție de 90%.

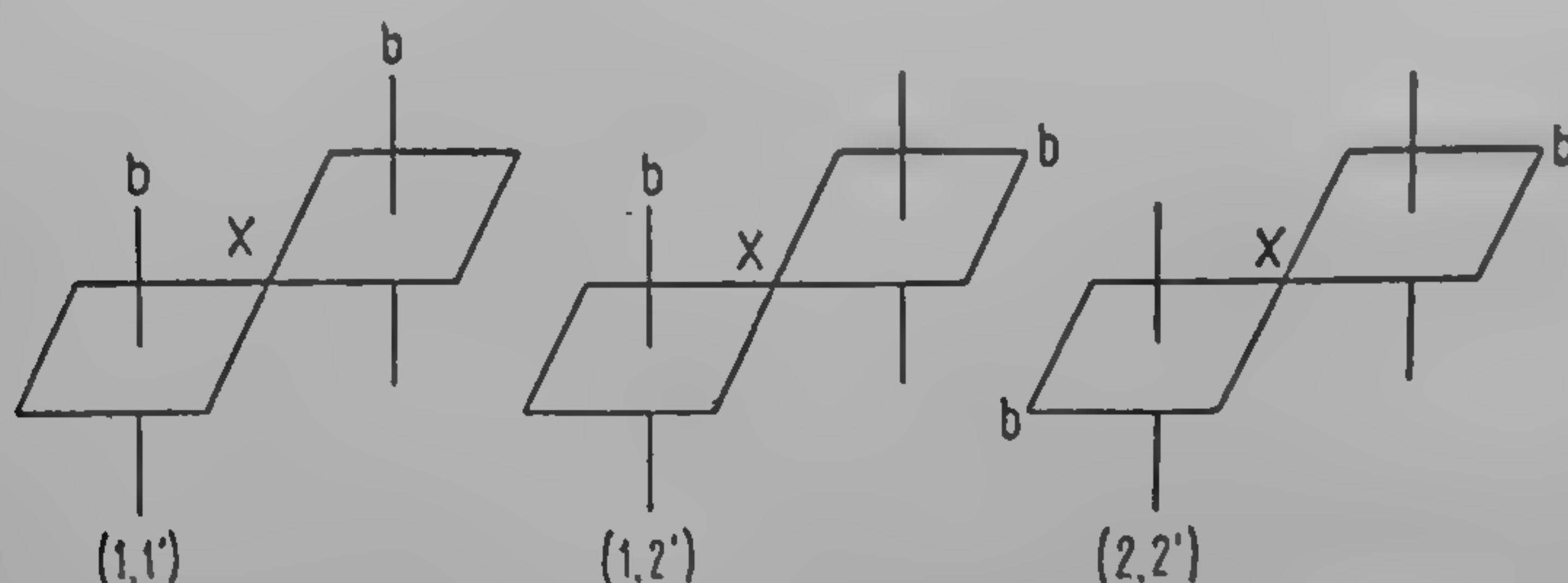
Pentru a cerceta factorii care stabilizează de preferință o modificare față de alta, Chatt și Hart [8] au preparat alte patru perechi de combinații complexe de acest tip general — izomeri cis-trans — în care $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_{11}$, C_6H_5 , $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$ și $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OMe}$ și pentru fiecare pereche de izomeri au determinat poziția echilibrului între cele două modificații în soluție de benzen. Autorii menționați au preparat de asemenea combinațiile monotio — corespunzătoare, pentru care au izolat numai modificarea cis de forma (VI) ca și o pereche de izomeri (VII și VIII) ai tetratioderivatului



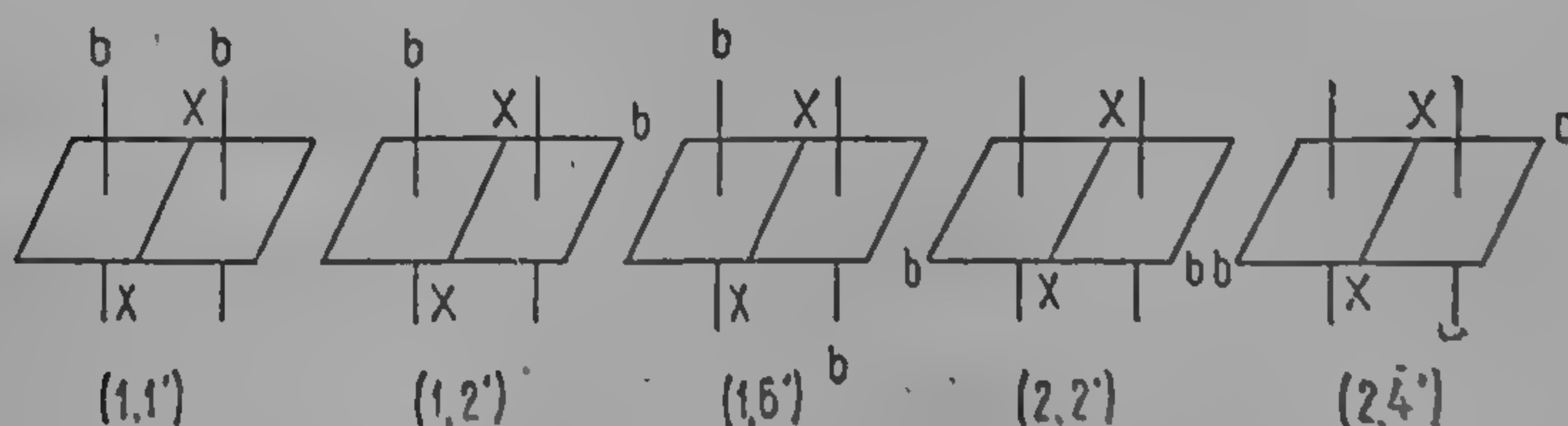
Configurațiile izomerilor au fost atribuite pe baza determinărilor de momente electrice, iar echilibrele între izomeri — în soluție benzenică — au fost stabilite prin determinarea constantelor dielectrice ale soluțiilor respective la echilibru.

Aceste studii au condus la o serie de constatări interesante, care nu au putut fi însă explicate. Astfel s-a stabilit că prezența unui atom de sulf și a unui atom de clor în punte conduce la combinații cu configurație cis; cu doi atomi de sulf în punte s-au obținut atât modificațiile cis cît și trans- stabilitatea relativă a celor doi izomeri fiind determinată de natura radicalului R. Pentru combinațiile în care R este alifatic, modificarea cis este mult mai stabilă, în timp ce pentru combinațiile în care R este aromatic, este stabilitată modificarea trans.

Combinații complexe polinucleare cu număr de coordinație șase. Numărul izomerilor geometrici teoretic posibil pentru combinațiile complexe polinucleare hexacoordinate este mult mai mare decât acela pentru combinațiile complexe mononucleare. Astfel, pentru combinațiile complexe binucleare cele mai simple cu o punte și cu două punți de forma generală $[ba_4M-X-Ma_4b]$ și $[ba_3-M_X^XMa_3b]$ sînt posibile trei, respectiv cinci forme geometrice diferite, reprezentate schematic ca:



Pentru combinațiile complexe binucleare cu două punți sînt posibile următoarele structuri.



c. METODE DE PREPARARE ȘI DE SEPARARE ALE IZOMERILOR GEOMETRICI

Nu există metode generale pentru prepararea izomerilor *cis* și *trans*, condițiile de obținere ale acestora depînd, în general de combinația considerată.

Dificultatea întîlnită în obținerea unei combinații complexe cu o anumită configurație este în mare măsură atribuită faptului că în reacțiile respective pot avea loc rearanjări moleculare, care fac ca izomerul separat să nu fie întotdeauna cel care era așteptat.

În sinteza combinațiilor complexe care pot prezenta izomerie geometrică, produsul reacției poate fi de la caz la caz fie un amestec al celor două modificări izomere, fie modificări individuale.

În unele cazuri cei doi izomeri geometrici obținuți în amestec sînt convertibili în soluție, în alte cazuri însă nu. Metodele folosite pentru obținerea compuşilor individuali cu o anumită configurație pot fi diferite în funcție de cazul considerat.

În cazul în care cele două modificări nu sînt convertibile, separarea lor din produsul de reacție se poate realiza folosind diferite metode de separare, care vor fi indicate în cele ce urmează.

În cazurile în care cele două modificări sînt convertibile, cunoașterea echilibrului care se stabilește între aceste modificări, s-a dovedit a fi foarte utilă pentru separarea lor.

Un asemenea caz, în care folosirea echilibrului între cele două modificări a permis interconvertirea lor, este acela al combinației



În soluția apoasă, echilibrul:



este deplasat aproape complet spre modificarea cis.

Dacă soluția conținând această combinație este evaporată încet la temperatura camerei, se separă într-o formă pură, combinația cu configurație trans, care este mai puțin solubilă. Prin răcirea rapidă a unei soluții fierbinți se separă combinația cu configurație cis.

Posibilitatea de aplicare a unei astfel de metode cere ca modificarea cea mai puțin stabilă să fie și mai puțin solubilă, iar echilibrul să fie atins destul de repede.

Echilibrul existent între cele două modificări izomere, a fost de asemenea întrebuintat în sinteza combinațiilor complexe cis și trans ale platinei bivalente de forma $[Pt(R_3M)_2Cl_2]$, unde R_3M reprezintă trialkilfosfine sau arsine. În acest caz, echilibrul nu este atins destul de repede, decît în prezența unor cantități catalitice de ligand liber. Dacă se tratează $K_2[PtCl_4]$ cu ligandul R_3M , se obține un amestec al celor doi izomeri geometrici. În soluția benzenică, echilibrul între aceste două modificări este deplasat aproape complet spre forma trans. La evaporarea unei soluții conținând ligand liber, cristalizează modificarea cis, deoarece aceasta este mai puțin solubilă. Izomerul trans poate fi obținut prin adăugarea combinației complexe binucleare $[Pt_2(R_3M)_2Cl_4]$, care îndepărtînd catalizatorul prin reacția:

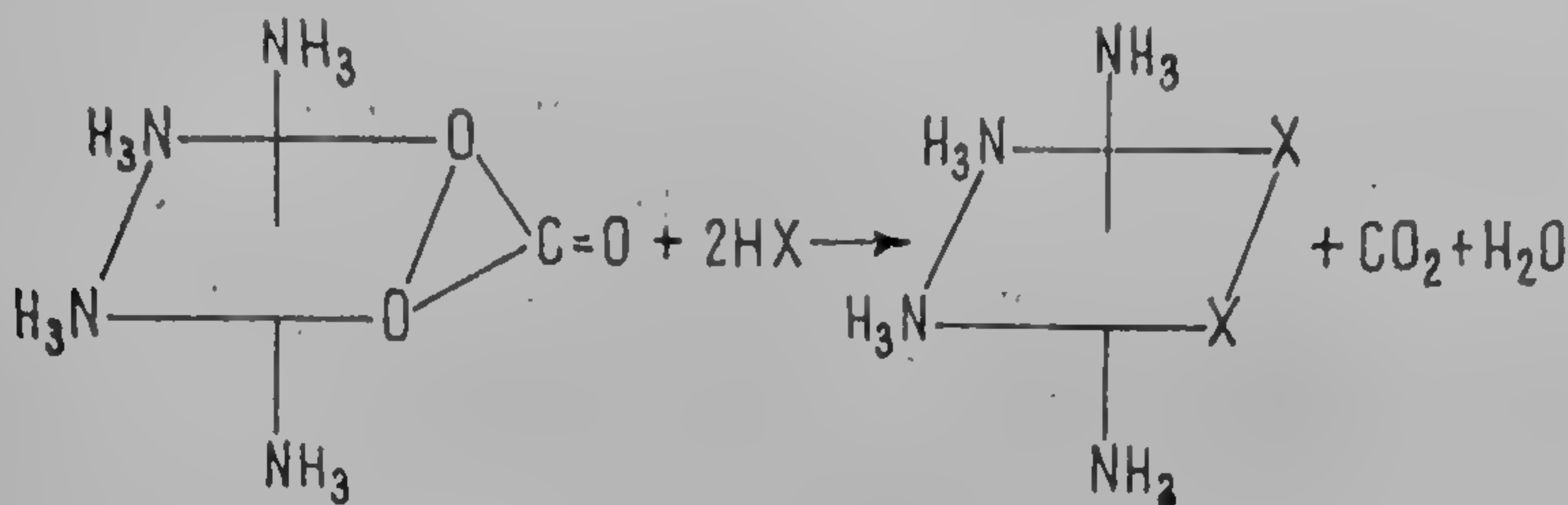


îngheață echilibrul. Evaporarea soluției și îndepărtarea cantității foarte mici de izomer cis conduce la combinația trans în stare pură.

Deși, așa cum s-a menționat, nu există metode generale, de sinteză a combinațiilor complexe cu o configurație dată cis sau trans, se cunosc totuși cazuri în care reacții la care participă anumite combinații conduc la izomeri de o anumită configurație.

Astfel, de exemplu, principiul că liganzii bidentati ocupă poziții adiacente cis, a fost folosit în mare măsură atât la determinarea configurației combinațiilor complexe cât și la prepararea combinațiilor de configurație cunoscută. Pe baza acestui principiu pare posibil de a obține o combinație cu configurație cis, prin înlocuirea în condiții experimentale blânde a unui ligand bidentat, cu doi liganzi monodentați.

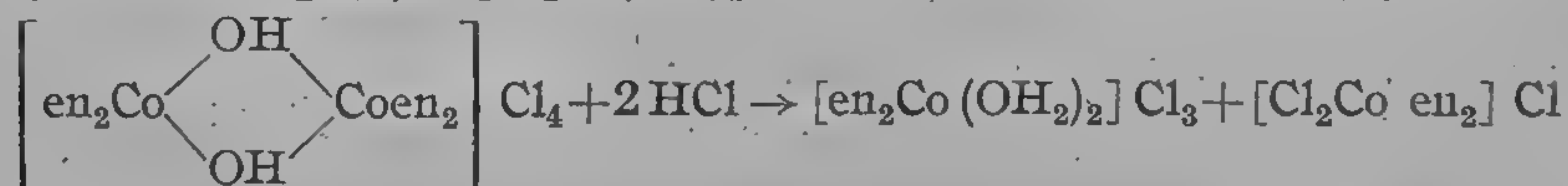
O astfel de reacție poate fi ilustrată prin exemplul de mai jos:



Presupunând că în timpul desfășurării acestor reacții nu are loc nici o rearanjare, este de așteptat ca produsul reacției să fie modificarea cis-diacido-tetramina corespunzătoare.

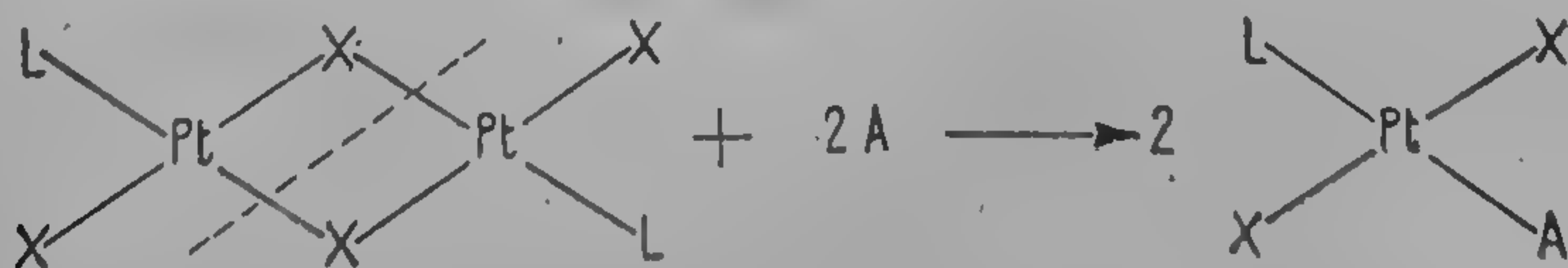
Datorită însă faptului că reacțiile de substituție ale unor combinații complexe hexacoordinate ca, de exemplu, ale combinațiilor de cobalt (III), pot fi însoțite de rearanjări, nu există în general nici o garanție, că produsul unei astfel de reacții va fi exclusiv izomerul cis.

O altă reacție care a fost mult folosită pentru obținerea combinațiilor complexe cu configurație cis, este aceea care folosește combinațiile binucleare cu două punți. Astfel, deoarece sub acțiunea acidului clorhidric combinațiile cu compoziția $[\text{en}_2\text{Co}(\text{OH})_2\text{Co en}_2] \text{X}_4$ trec conform reacției:



în diacvo- și dicloro-tetraminele corespunzătoare, acestora li se poate atribui configurația cis.

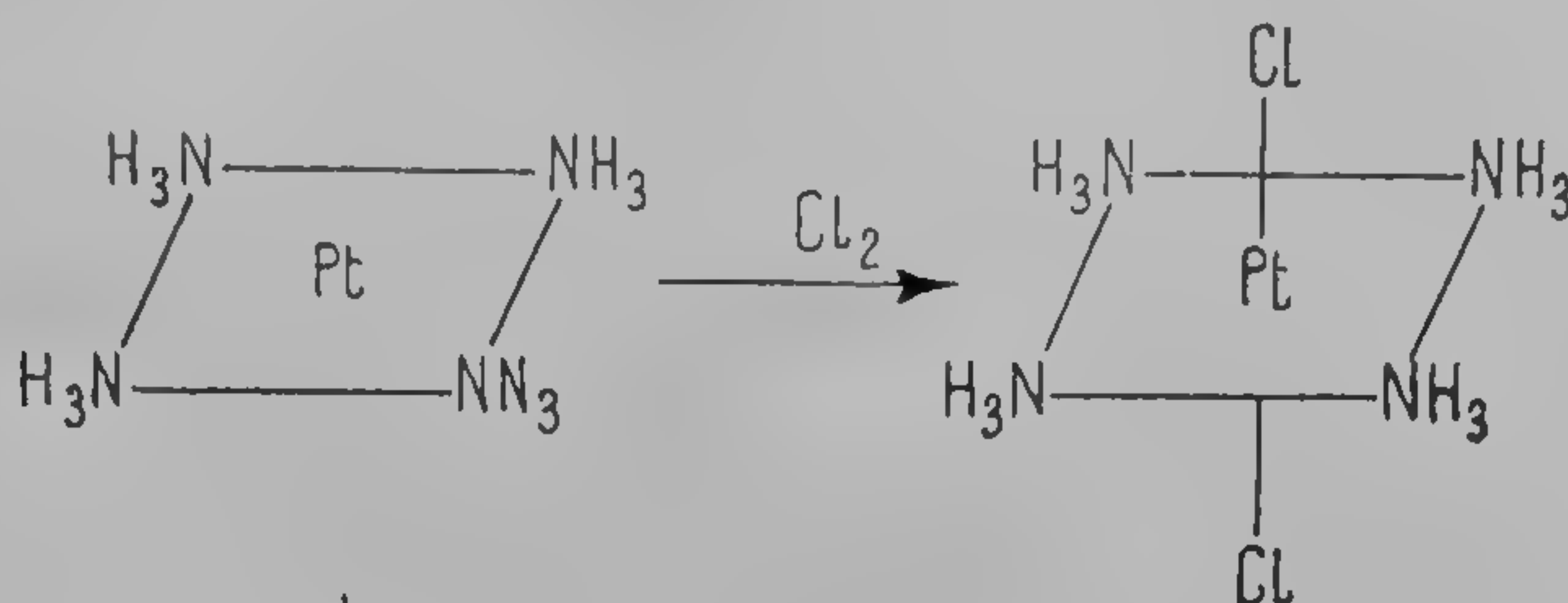
O reacție oarecum similară cu cea indicată mai sus, în sensul că folosește ca material de plecare o combinație binucleară, este aceea de scindare a combinației complexe de platin (II) cu punți halogen. O astfel de reacție conduce la combinații cu configurație trans.



($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$, sau J ; $\text{L} = \text{C}_2\text{H}_4$, amine, R_3P , $(\text{RO})_3\text{P}$, R_3As , R_3Se sau R_3Te) când X este Cl sau Br , echilibrul este deplasat spre combinația mononucleară. Produsul reacției este în mod invariabil combinația cu configurație trans.

afară de cazul în care L este o amină, când se obține un amestec al celor două modificări.

Pentru obținerea combinațiilor complexe hexacoordinate cu configurație trans nu există, în general, reacții specifice, cu toate acestea, o metodă generală pentru obținerea combinațiilor platinei tetravalente cu această configurație este aceea care se bazează pe oxidarea combinațiilor platinei bivalente. De exemplu:



Atribuirea configurației trans combinației $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$, astfel obținute este justificată de faptul că pe de o parte reacțiile combinațiilor complexe ale platinei au loc fără rearanjări intramoleculare, iar pe de altă parte de adăugarea în „trans” în aceste reacții de oxidare.

Un mare succes în sinteza combinațiilor complexe ale platinei bi- și tetravalente cu o anumită configurație s-a realizat prin folosirea efectului trans al liganzilor. Pe baza acestui efect de orientare a substituției în combinațiile complexe, a devenit posibilă obținerea unui număr mare, uneori numărul maxim de izomeri geometrici posibili, ai unei combinații date.

Deoarece, așa cum s-a menționat mai sus, sinteza combinațiilor complexe conduce numai ocazional la separarea unui singur izomer, în cele mai multe cazuri obținându-se amestecuri de izomeri, sînt necesare metode pentru separarea acestora din amestecurile respective.

O metodă foarte simplă, folosită în mod frecvent pentru separarea izomerilor geometrici dintr-un amestec, este aceea care folosește diferența de solubilitate a acestora.

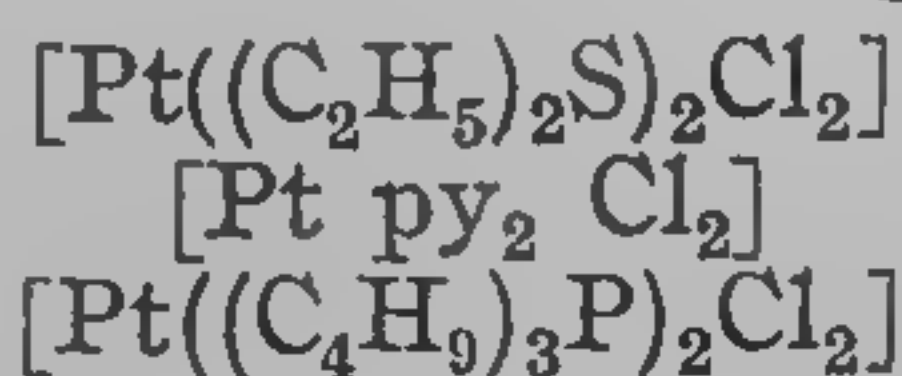
Altă metodă de separare a izomerilor geometrici cu aplicabilitate mult mai mare decît aceea bazată pe diferența de solubilitate este metoda cromatografică. Principiul pe care se bazează această metodă, este absorbția preferențială, a modifițiilor izomere, determinată de polaritatea lor diferită. Astfel, izomerul cis, de polaritate mai mare, este absorbit, în general, puternic în timp ce izomerul trans de polaritate mai mică sau nepolar este adsorbit într-o măsură mai mică sau de loc. Datorită acestui fapt, dacă un amestec de izomeri geometrici este adsorbit pe o coloană convenabil aleasă, și apoi eluat, în general, izomerul trans este îndepărtat primul. Pentru realizarea cu succes a separării izomerilor geometrici, pe această cale, combinațiile respective trebuie să fie suficient de stabile.

Această tehnică a fost folosită la separarea unui număr mare de izomeri geometrici. Folosind o rășină de tip cationit, King și Walters [9] separă izomerii cis și trans ai combinației $[Co(NH_3)_4(NO_3)_2]^+$. Curba de eluție obți-

nută pentru acest amestec arată că izomerul trans este mult mai ușor îndepărtat din rășină decât izomerul cis, corespunzător.

Legg și Cooke [3] folosesc tehnica cromatografiei pe coloană pentru a separa cei trei izomeri geometrici ai combinației $[\text{Co}(\text{dien})(\text{IDA})]^+$. Ordinea eluției izomerilor este cea așteptată pe baza momentelor lor de dipol. Primul eluat a fost izomerul trans, cu momentul de dipol cel mai mic, după care urmează izomerul s-cis(simetric) și apoi izomerul n-cis(nesimetric), care ar avea distribuția de sarcină cea mai nesimetrică.

Kauffman [10] aplică aceeași tehnică la separarea unor amestecuri de izomeri geometrici ai platinei bivalente de tip neelectrolit, și anume:



Folosind un solvent relativ nepolar, primul izomer eluat, în toate aceste separări, a fost izomerul trans, după care cu un solvent mult mai polar a fost eluat izomerul cis. Pentru unele din aceste combinații, separarea a fost nu numai calitativă, ci și cantitativă.

Folosind cromatografia în strat subțire, metodă care prezintă o serie de avantaje față de cromatografia pe coloană, Kauffman și Benson [11] separă aceleași amestecuri de izomeri.

d. ATRIBUIREA CONFIGURAȚIEI IZOMERILOR GEOMETRICI

Cercetările întreprinse în domeniul izomeriei geometrice în scopul atribuirii configurației acestor izomeri cunosc două etape distincte — în funcție de modul de tratare al acestei probleme. Prima etapă, care poate fi considerată „clasică”, este caracterizată prin faptul că stabilirea configurației izomerilor se bazează pe considerarea numărului posibil de astfel de izomeri ca și pe folosirea metodelor chimice. Această perioadă este dominată, în special, de lucrările efectuate de Werner.

A doua etapă se caracterizează prin folosirea unei varietăți mari de metode fizice și fizico-chimice — analiza cu raze X, măsurători de momente de dipol, spectre de absorbție etc. — la atribuirea configurației izomerilor geometrici. Acestea sînt de altfel aspectele actuale în cercetarea izomeriei geometrice.

În cele ce urmează vor fi considerate pe rînd cele mai importante dintre aceste metode.

Metode chimice

Trebuie menționat de la început că folosirea metodelor chimice la atribuirea configurației izomerilor geometrici este limitată de faptul că pentru multe combinații complexe, reacțiile de substituție au loc cu modificări structurale, ceea ce face nesigură uneori interpretarea rezultatelor și micșorează foarte mult valoarea metodei.

Pentru combinațiile platinei însă, pentru care reacțiile de substituție au loc, în general, cu menținerea configurației, rezultatele obținute pe

această cale pot procura anumite informații referitor la stereochemia combinațiilor respective.

În cele ce urmează vor fi prezentate pe scurt principiile celor mai importante metode chimice întrebuințate pentru determinarea configurației izomerilor geometrici cis-trans.

Cele mai importante reacții chimice folosite în acest scop sînt cele care permit stabilirea unor relații între combinațiile studiate și alte combinații, a căror configurație este cunoscută.

Din acest punct de vedere, un rol deosebit revine combinațiilor care conțin grupări ciclice bidentate ca și combinațiilor complexe polinucleare.

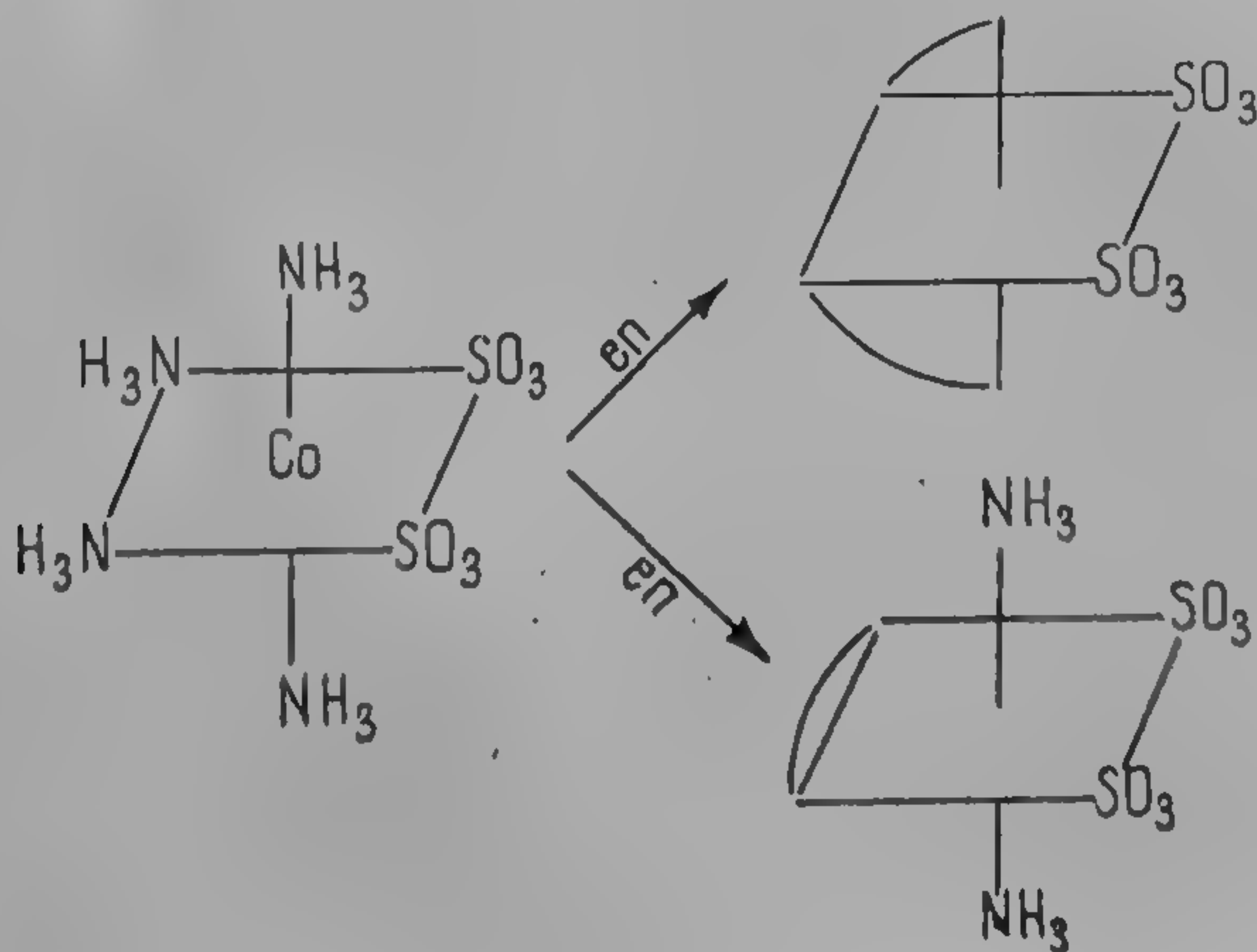
Werner și Pfeiffer au folosit cu succes astfel de combinații, pentru determinarea configurației izomerilor geometrici cu mult înainte de descoperirea fenomenului de activitate optică la combinațiile complexe sau a altor metode folosite în acest scop.

Principiul că liganzii bidentati ocupă poziții adiacente cis, a fost folosit nu numai la obținerea unor combinații de configurație cunoscută, ci și la stabilirea configurației cis a unei combinații date. Folosită în acest sens, metoda este susceptibilă de aceeași rezervă în interpretarea rezultatelor ca și în cazul discutat anterior.

În aceleași condiții se poate folosi și reacția în care se urmărește înlocuirea a doi liganzi monodentați cu un ligand bidentat.

Astfel, de exemplu, combinației $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_3)_2]$ pentru care există posibilitatea unei izomerii cis-trans, dar care se obține numai într-o singură modificare, i-a fost atribuită configurația cis, datorită faptului că etilendiamina înlocuiește mult mai ușor două din cele patru molecule de amoniac.

Dacă cei doi radicali sulfat ar fi situați în poziție trans unul față de altul, cele patru molecule de amoniac ar fi echivalente și prin urmare posibilitatea de înlocuire cu etilendiamină ar fi aceeași pentru toate. Dacă însă radicalii sulfat se găsesc în poziții cis unul față de altul, introducerea etilendiaminei poate avea loc după una din schemele indicate mai jos.



Înlocuirea mai ușoară a două molecule de amoniac este favorizată de faptul că moleculele de amoniac situate în poziție trans față de radicalii sulfit sînt labilizate într-o măsură mai mare.

În cazul combinațiilor complexe, pentru care numărul izomerilor geometrici este mai mare decît doi este ușor de văzut că atribuirea configurației, prin metode chimice este și mai dificilă decît în cazul combinațiilor mai simple.

Întrebuințarea combinațiilor binucleare cu două punți pentru atribuirea configurației izomerilor geometrici se bazează pe același principiu ca și în cazul amintit mai sus.

În afara combinațiilor complexe conținînd liganzi bidentați sau a combinațiilor polinucleare, la determinarea configurației izomerilor geometrici pot fi folosite, în general, orice combinații a căror configurație este bine determinată.

Astfel, de exemplu, datorită pe de o parte faptului că se poate stabili cu precizie configurația combinațiilor platinei bivalente de forma $[Pt A_2X_2]$, iar pe de altă parte că trecerea la combinațiile complexe ale platinei tetravalente se realizează de obicei fără modificarea configurației (prin adiția reversibilă a doi radicali acizi în poziție trans unul față de altul) este posibil de a determina în mod simplu, configurația unor combinații ale platinei tetravalente.

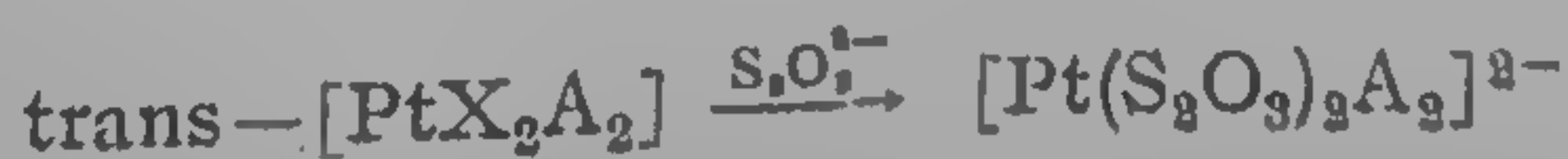
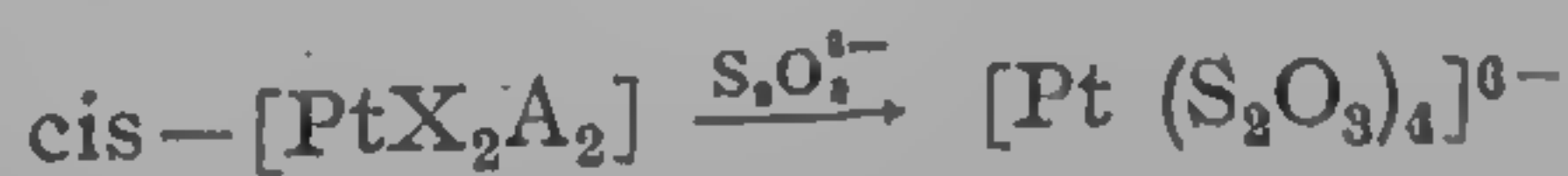
Prođuși obținuți la reducerea blîndă a diacidotetraminelor izomere $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ sînt diferiți, în funcție de izomerul de la care se pleacă. Reducerea uneia din modifi cațiile acestei combinații conduce la $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, iar reducerea celei de-a doua la $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$. Pe baza celor indicate mai sus, se poate atribui primei diacidotetramine a platinei tetravalente configurația trans, iar celei de-a doua configurația cis.

Dintre metodele chimice folosite pentru atribuirea configurației izomerilor geometrici ai combinațiilor complexe cu număr de coordinație patru, trebuie menționată în primul rînd reacția lui Kurnakov și reacția cu tiosulfat aplicabile combinațiilor platinei bivalente de tipul diacidodiaminelor.

În reacția cu tiouree, cele două modifi cații dau după cum se știe produși diferiți, și anume:

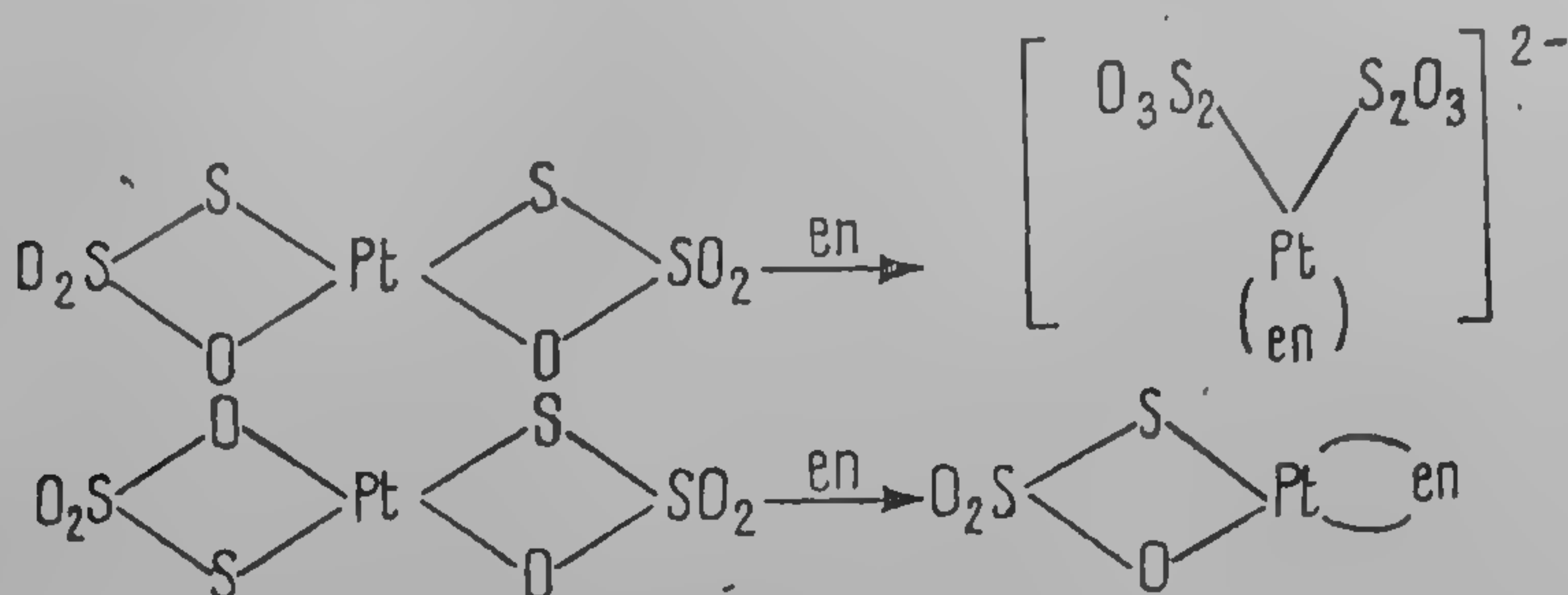


În reacție cu tiosulfat se obțin combinații analoge:



Alt exemplu de folosire a reacțiilor chimice în atribuirea configurației izomerilor geometrici este acela care se referă la combinația cu compoziția

$[\text{Pt}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$. Produsul reacției celor două modifi cații ale acestei combinații cu etilendiamină este diferit în funcție de izomerul de la care se pleacă. Astfel:



Metoda dedublării

În unele cazuri, atribuirea configurației izomerilor geometrici este posibilă datorită faptului că diferența în proprietățile de simetrie ale celor două modifi cații, face ca una să fie optic activă, iar alta inactivă.

Astfel rezolvarea în antipozi optici a combinațiilor complexe de tipurile $[\text{M}(\text{AA})_2\text{a}_2]$, $[\text{M}(\text{AA})_2\text{ab}]$ și $[\text{M}(\text{AA})\text{a}_2\text{b}_2]$ este o dovadă sigură a configurației lor cis.

Această metodă a fost mult folosită de Werner în determinarea configurației izomerilor geometrici, și este încă folosită de o serie de cercetători. Dacă ligandul bidentat AA este el însuși optic activ, ambele modifi cații — cis și trans — ale combinației considerate vor prezenta activitate optică. În astfel de cazuri, atribuirea configurației se poate face pe baza curbelor de dispersie rotatorie. Izomerul cis prezintă o curbă de dispersie rotatorie anormală, în timp ce pentru izomerul trans aceasta amintește curba obținută pentru ligandul optic activ.

În toate cazurile, în care metoda dedublării în antipozi optici poate fi aplicată, se pot distinge în mod sigur configurațiile cis de cele trans. Totuși această metodă nu este general valabilă, deoarece există numeroase combinații complexe care nu pot fi dedublate datorită faptului că ambele modifi cații (atât trans cât și cis) posedă un plan de simetrie, ca, de exemplu $[\text{Co}(\text{NH}_2)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$.

Spectre de absorbție — Spectre electronice

Spectrele de absorbție ale combinațiilor complexe în domeniul vizibil și ultraviolet au fost mult studiate în scopul folosirii lor la atribuirea configurației izomerilor geometrici. Pe baza datelor astfel obținute, s-au stabilit o serie de reguli empirice care încearcă să coreleze modificările

observate în spectrele acestor combinații cu particularitățile lor structurale. După cum se va arăta în cele ce urmează aceste reguli au însă o aplicabilitate limitată.

Kuroya și Tsuchida corelează „a treia” bandă pe care combinațiile de forma $[\text{Co A}_4\text{X}_2]$ o prezintă în domeniul ultraviolet, cu poziția reciprocă trans a celor doi liganzi negativi în combinația considerată.

Datorită acestui fapt prezența sau absența celei de-a treia benzi în spectrul de absorbție al unei combinații complexe conținând doi liganzi negativi a fost considerată ca un criteriu al configurației ei geometrice.

Basolo și Shimura stabilesc însă că a treia „bandă” de absorbție apare și în combinațiile cu configurație cis, dar în mod invariabil la o frecvență mai înaltă decât în izomerul trans corespunzător.

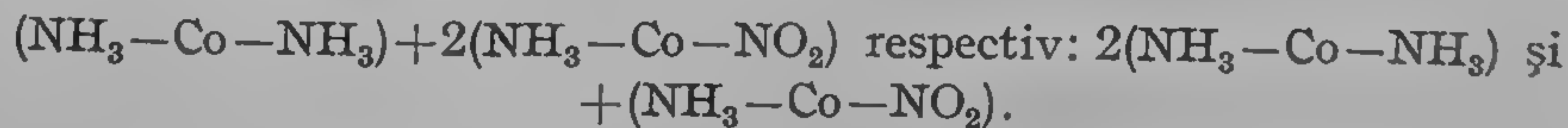
În felul acesta dacă cea de-a treia bandă nu reprezintă prin ea însăși o dovadă pentru configurația trans a unei combinații complexe cum s-a crezut inițial, poziția ei în cele două modificări ale unei combinații date prezintă diferențe consecvente, care pot fi folosite în atribuirea configurației.

O regulă asemănătoare se aplică și la combinațiile complexe ale platinei bivalente de tipul diacido-diaminelor. Pentru izomerul trans al acestor combinații banda de absorbție din domeniul ultraviolet este deplasată spre lungimi de undă mai mari în comparație cu izomerul cis corespunzător.

Astfel dacă sînt cunoscuți ambii izomeri, din pozițiile relative ale acestei benzi de absorbție, se poate face o atribuire destul de sigură a configurației lor.

Pentru atribuirea configurației izomerilor geometrici ai combinațiilor de cobalt (III) și crom (III) de tipul nitroaminelor Sueda folosește absorbțiile lor relative în domeniul ultraviolet apropiat, adică în domeniul celei de „a doua” benzi de absorbție.

Considerînd că în această regiune, absorbția poate fi explicată printr-un efect aditiv al liganzilor situați în poziții trans, Sueda reprezintă absorbția unor combinații ca cis- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ și $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ prin următoarele sume de absorbție caracteristice:



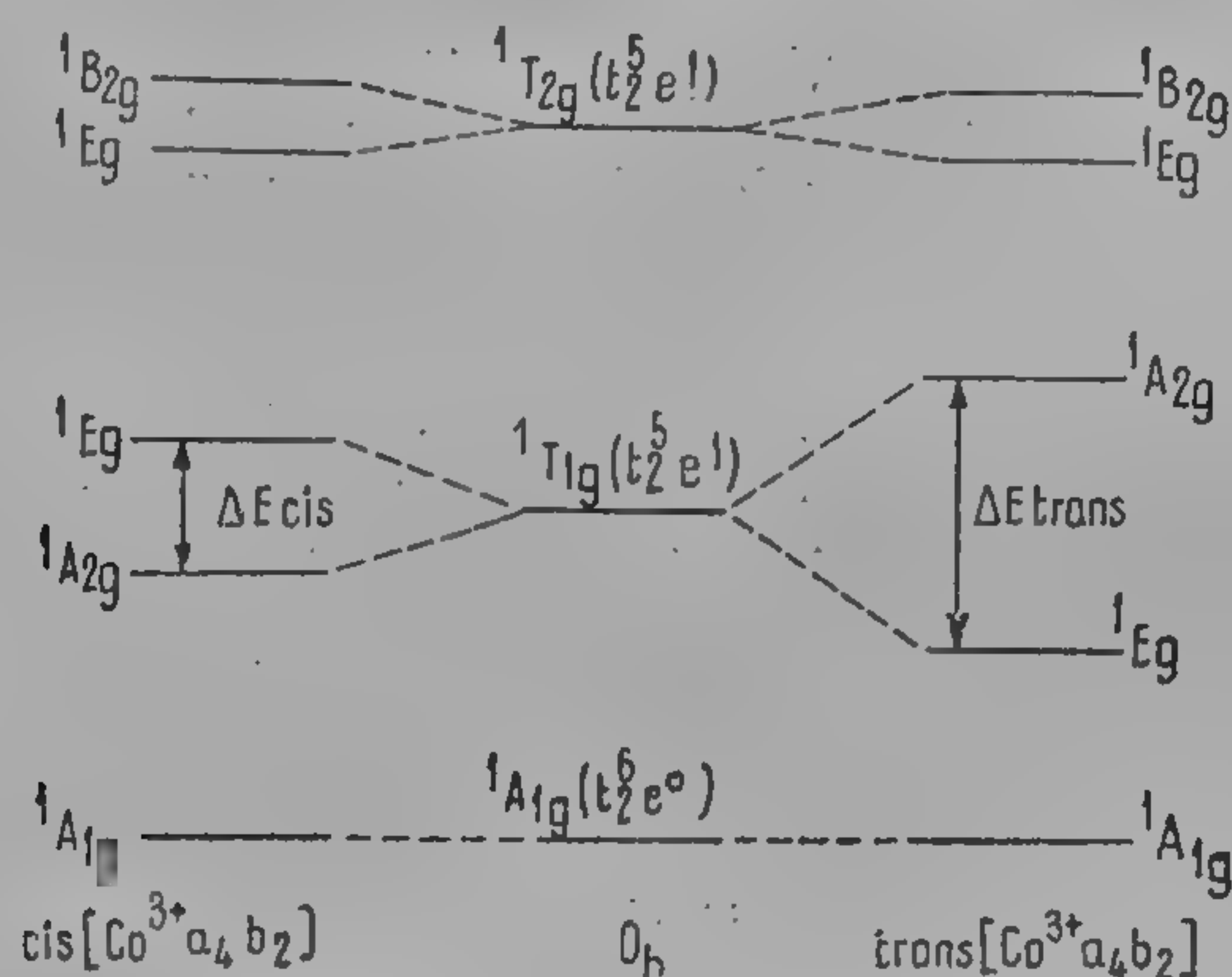
Ținînd seama de faptul că absorbția datorită coordonatei $(\text{NH}_3-\text{Co}-\text{NH}_3)$ este neglijabilă în comparație cu aceea a coordonatei $(\text{NH}_3-\text{Co}-\text{NO}_2)$ se ajunge la concluzia că intensitatea absorbției dinitrotetraminei cis este dublă față de aceea a pentaminei respective. Modul în care această metodă poate fi aplicată la determinarea configurației izomerilor geometrici poate fi ilustrată prin următorul exemplu: intensitatea absorbției pentru combinația $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ este aproape de două ori mai mare decât aceea a combinației trans- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$, ceea ce poate fi interpretat în sensul unei configurații trans pentru prima combinație.

Sueda a folosit această metodă și pentru atribuirea configurației altor combinații de cobalt și crom.

Aplicarea teoriei câmpului cristalin la studiul combinațiilor complexe a permis nu numai o interpretare riguroasă a spectrelor de absorbție ale acestor combinații, dar în același timp această tratare teoretică a permis prevederea unor diferențe în spectrele izomerilor geometrici ai combinațiilor complexe hexacoordinate, diferențe care în unele cazuri pot fi folosite pentru atribuirea configurației geometrice a combinațiilor respective.

După cum se știe în domeniul lungimilor de undă mari, spectrul unei combinații complexe prezintă benzi de absorbție slabe atribuite tranzițiilor electronice între termenii ionului metalic. Pentru un ion central de configurație dată, sistemul de termeni depinde de simetria câmpului liganzilor și de tăria acestui câmp.

Într-o combinație complexă cu număr de coordinație șase se poate realiza una din următoarele trei simetrii: cubică, tetragonală și rombică. Cele două modificări cis și trans, ale unei combinații de forma generală Ma_4b_2 , aparțin ambele simetrii tetragonale. Pentru o combinație complexă de cobalt, tip spin-jos de forma $[Co^{III}a_4b_2]$, sistemul de termeni energetici poate fi reprezentat prin schema de mai jos:



Pentru ambele modificări, numărul termenilor este același, ceea ce în seamnă că sînt posibile aceleași tranziții, deci același număr de benzi în spectrele lor de absorbție. Cu toate acestea diagrama indică totuși o posibilitate de a distinge între cei doi izomeri. Scindarea termenului ${}^1T_{2g}$ este așa de mică încît practic poate fi neglijată. Datorită diferenței de energie observată între stările ${}^1A_{2g}$ și 1E_g pentru cele două configurații cis și trans, scindările termenului ${}^1T_{1g}$, anume ΔE_{cis} și ΔE_{trans} au valori diferite pentru cele două configurații, fiind legate prin relația: $\Delta E_{trans} = 2\Delta E_{cis}$.

Acest lucru explică faptul că în timp ce în izomerul cis efectul scindării este, în general, o lărgire a benzii respective, în izomerul trans se pot observa adevărate scindări ale acesteia.

Mărimea scindărilor ΔE_{trans} și ΔE_{cis} depinde de poziția liganzilor „a” și „b” în seria spectrochimică. Pentru liganzi a și b apropiați în această

serie, scindările vor fi foarte mici, adică ΔE trans, ΔE cis $\simeq 0$, iar câmpul poate fi considerat ca avînd simetrie octaedrică (O_h). Datorită faptului că în aceste condiții tranzițiile $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$ și $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_g$ se confundă, nu se vor observa diferențe apreciable în spectrele celor doi izomeri.

Pentru combinațiile complexe în care cei doi liganzi a și b sînt mai depărtați în seria spectrochimică, diferențele observate în spectrele lor de absorbție pot fi folosite pentru atribuirea configurației. În spectrul izomerului cis se va observa o lărgire a benzii, datorită faptului că tranzițiile $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$ și $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_g$ dau maxime de absorbție destul de apropiate care practic se confundă. Pentru izomerul trans, ΔE , fiind de două ori mai mare decît pentru izomerul cis maximele benzilor de absorbție, atribuite tranzițiilor $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$ și $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_g$ nu se mai confundă.

Astfel, de exemplu, pentru combinațiile complexe cis și trans- $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, liganzii a și b — Cl și N — fiind destul de depărtați în seria spectrochimică, scindarea ΔE trans devine suficient de mare pentru a genera benzi aproape distincte, pentru modificarea trans:

$$\begin{array}{ll} \text{cis} & - [\text{Co en}_2\text{Cl}_2]^+ \quad 18,9 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} \\ \text{trans} & - [\text{Co en}_2\text{Cl}_2]^+ \quad 16,2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} \quad 22,10^3 \text{ cm}^{-1} \end{array}$$

Spectrele de absorbție în domeniul vizibil pot fi folosite și la atribuirea configurației izomerilor geometrici ai combinațiilor de forma $[\text{Ma}_3\text{b}_3]$. Această posibilitate se bazează pe faptul că izomerul 1, 2, 3 are simetrie cubică, pentru care sînt posibile două tranziții în timp ce izomerul 1, 2, 6 are o simetrie rombică pentru care pot fi anticipate șase tranziții. Fără îndoială că nu toate scindările prevăzute pentru acest ultim caz vor fi suficient de mari pentru a permite apariția de benzi distincte.

Studiile efectuate de Shimura arată o altă posibilitate de a distinge între izomerii geometrici ai unei combinații complexe prin compararea spectrelor lor de absorbție, anume pe baza regulii după care pentru primele benzi de absorbție ale izomerilor cis și trans ai combinațiilor de tipul Coa_4b_2 :

$$\begin{aligned} \nu_{\max} (\text{cis}) - \nu_{\max} (\text{trans}) &< 0 \text{ pentru cazul în care } a \text{ este la stînga lui } b \\ &\text{în seria spectrochimică} \\ &= 0 \text{ pentru cazul în care } a=b \\ &> 0 \text{ pentru cazul în care } a \text{ este la dreapta lui } b \\ &\text{în seria spectrochimică.} \end{aligned}$$

Diferența observată în intensitățile benzilor de absorbție ale izomerilor geometrici ai unei combinații date — anume o intensitate mai mare în cazul modificării cis — a permis de asemenea stabilirea unor corelații între această caracteristică a benzilor și configurația izomerilor respectivi.

Metodele indicate mai sus au fost folosite pentru atribuirea configurației izomerilor geometrici ai unei serii de combinații complexe de crom, cobalt, rodiiu, iridiu și ruteniu.

Astfel, Basolo și colaboratorii [12] arată că pentru combinațiile de cobalt cu liganzi neutri sau negativi, diferența în spectrele izomerilor cis și trans constă fie într-o deplasare a maximului de absorbție, fie într-o modificare a coeficientului de extincție, fie în ambele. În general, s-a observat că maxi-

mul de absorbție al izomerilor cis este situat la lungimi de undă mai mici și are un coeficient de extincție mai mare decât acela al izomerilor trans corespunzători.

Chan și Poon [13] folosesc aceleași metode în scopul atribuirii configurației geometrice combinațiilor de tipul $[\text{Co en}_2\text{H}_2\text{O F}]^{2+}$, preparate de ei. Pentru aceasta, ei compară poziția și coeficientul de extincție corespunzător maximului benzii de absorbție din domeniul lungimilor de undă mari ale acestor combinații, cu acelea ale cloro- și bromoderivaților analogi, a căror configurație a fost stabilită prin rezolvarea izomerilor cis. Datele obținute sînt prezentate în tabela de mai jos:

Parametrii spectrali ai combinațiilor de forma $[\text{Co en}_2\text{H}_2\text{O X}]^{2+}$ Tabela 11

		$\nu_{\max}(\text{m}\mu)$	$\epsilon_{\max}(1 \cdot \text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1})$
$[\text{Co en}_2\text{H}_2\text{O F}]^{2+}$	cis	500	85,0
	trans	570	27,5
$[\text{Co en}_2\text{H}_2\text{O Cl}]^{2+}$	cis	520	88,4
	trans	590	30,9
$[\text{Co en}_2\text{H}_2\text{O Br}]^{2+}$	cis	530	90,9
	trans	610	33,8

Din aceste date reiese că pentru perechile de izomeri considerate λ_{\max} pentru izomerul trans este cu 70 m μ mai mare decât pentru izomerul cis corespunzător în timp ce coeficientul de extincție molar este cu aproximație 57 $1 \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ mai mic.

Ordinea în care variază λ_{\max} în seria de combinații considerate, și anume $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br}$, pare să reflecte variația în tăria cîmpului liganzilor. Coeficienții de extincție corespunzători variază în aceeași ordine.

Spectre de vibrație

O altă metodă care s-a dovedit a constituit un mijloc eficace pentru diferențierea izomerilor geometrici ai combinațiilor complexe cu număr de coordinație șase și patru este spectroscopia IR.

În ultimii ani a apărut un număr considerabil de lucrări, consacrate studiului spectrelor IR ale izomerilor geometrici ai combinațiilor complexe. Aceste lucrări au urmărit stabilirea unor relații între modificările observate în aceste spectre și particularitățile structurale ale combinațiilor respective.

Astfel de corelații au fost stabilite pentru diferite tipuri de combinații complexe care prezintă izomerie geometrică.

Primele studii referitoare la izomeria geometrică a combinațiilor complexe care folosesc spectrele de vibrație ale acestora sînt acelea efectuate asupra izomerilor cis și trans ai combinațiilor conținînd liganzi mono- și bidentati.

Studiind spectrele de vibrație ale combinațiilor cis și trans $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]^+$, Faust și Quagliano [14] observă un număr suplimentar de benzi în spectrul izomerului cis.

Complexitatea mai mare a spectrului izomerului cis a fost atribuită simetriei mai joase a acestuia, fără să se încerce vreo interpretare a acestei diferențe.

Lucrări ulterioare, efectuate de diferiți cercetători asupra izomerilor geometrici ai combinațiilor complexe de cobalt de același tip general au stabilit că diferența între spectrele IR ale acestor izomeri constă în scindarea unor benzi în spectrul izomerului cis față de cel al izomerului trans.

Una dintre primele explicații teoretice ale deosebirilor observate în spectrele de vibrație a celor doi izomeri geometrici au fost date de I. G. Murgulescu și colaboratori [15].

În acest scop, autorii folosesc izomerii cis și trans ai combinației $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$. În comparație cu combinațiile de cobalt menționate mai sus, aceasta reprezintă un sistem pentru care atribuirea benzilor la diferite moduri de vibrație se poate face relativ mai ușor.

Cu ajutorul teoriei grupurilor, autorii clasifică modurile de vibrație ale ionului $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, după simetriile celor doi izomeri. Apariția unui număr mai mare de benzi în spectrul izomerului cis a fost atribuită faptului că pentru simetria cis, cele mai multe vibrații sînt active în IR, în timp ce pentru simetria trans există mai puține clase de vibrație active.

În același mod a fost explicată diferența observată în spectrele de vibrație ale izomerilor cis și trans ai altor combinații complexe.

Plecînd de la observația că în spectrul izomerului cis, nu apar de fapt benzi suplimentare, ci benzi scindate (dedublate) V. Sahini și Z. Simon [16] indică o metodă de corelare între anumite vibrații ale ionului complex și cele ale ligandului liber. În felul acesta se pot prevedea unele scindări la trecerea de la combinația cu simetrie trans la cea cu simetrie cis.

Procedeul folosit se bazează pe ipoteza că modurile normale de vibrație ale liganzilor liberi sînt puțin perturbate în urma coordinării. Printr-un simplu calcul perturbational, rezultă că aceste vibrații vor fi deplasate și dedublate:

ν_i^{\pm} ligand coordonat = ν_i ligand liber $\pm \delta\nu_i \pm \Delta\nu_i$. Termenul $\delta\nu$ indică deplasarea frecvenței de vibrație, iar $\Delta\nu$, scindarea frecvenței, distanța dintre frecvențele scindate fiind $2\Delta\nu$.

Astfel, fiecărui mod de vibrație (i) al ligandului liber, îi pot corespunde două moduri de vibrație ale ionului complex. Dacă în izomerul trans, unul dintre acestea este inactiv în IR, banda corespunzătoare modului (i) de vibrație va prezenta dedublare în spectrul izomerului cis.

Această metodă a fost aplicată la studiul izomeriei cis-trans a combinațiilor $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]^+$, $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O OH}]^{2-}$ ca și a combinației $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ [17].

În ultimul timp, cercetarea izomeriei cis-trans cu ajutorul spectrelor de vibrație a fost orientată în sensul aprecierii intensității benzilor [18].

O altă clasă de combinații complexe ale căror spectre IR au fost intens studiate în scopul folosirii lor la atribuirea configurației izomerilor geometrici, sînt acelea care conțin ligandul bidentat etilendiamina de tipul general $[\text{MX}_2\text{en}_2]^+$.

Studiile efectuate de diferiți cercetători, asupra spectrelor IR ale combinațiilor complexe de acest tip au stabilit ca indicate pentru atribuirea configurației izomerilor geometrici următoarele trei regiuni de absorbție: 1560–1600; 1100–1160 și 870–900 cm^{-1} .

Studiind spectrele IR ale unor combinații complexe cis și trans de forma $[\text{Co en}_2\text{X}_2]$, Merritt și Wiberley [19] stabilesc unele diferențe în spectrele celor două modifi cații în regiunea $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$.

Morris și Busch [20] atribuie banda de la 1600 cm^{-1} deformării grupării NH_2 și consideră că scindarea acestei benzi în spectrul izomerului cis al combinațiilor $[\text{Co en}_2(\text{NO}_2)_2]\text{X}$ și $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ este o dovadă a configurației lor cis. Cu toate acestea, regiunea indicată de autorii menționați este considerată nesigură, criteriul stabilit pentru diferențierea izomerilor cis-trans, fiind uneori inversat.

Chamberlain și Bailar [21] indică drept criteriu pentru atribuirea configurației izomerilor geometrici ai combinațiilor de forma $[\text{Co en}_2\text{X}_2]^+$, regiunea $1120-1150 \text{ cm}^{-1}$, unde absorbția este atribuită vibrațiilor de valență $\text{N}-\text{H}$. În spectrul izomerului cis apar în această regiune două benzi de absorbție, în timp ce în spectrul izomerului trans apare o singură bandă. Cu toate acestea, în cazurile în care combinația complexă conține oxianioni coordinați sau ionici, criteriul indicat mai sus nu poate fi folosit. Pe lângă aceasta s-a constatat că structura benzilor depinde de natura anionului.

Baldwin (22) arată că modificările cele mai indicate pentru a fi folosite la atribuirea configurației cis-trans, apar în regiunea $870-900 \text{ cm}^{-1}$, în care absorbția este atribuită modului de vibrație „rocking” al grupării CH_2 .

În spectrul izomerului cis apar în această regiune două benzi de absorbție, în timp ce în spectrul izomerului trans apare o singură bandă.

Studiile efectuate asupra unui număr mare de combinații complexe de acest tip conduc la concluzia că absorbția în această regiune constituie un criteriu foarte indicat pentru a distinge izomerii cis și trans ai acestor combinații. Deoarece în spectrele combinațiilor de forma $[\text{M en}_3]$ sînt observate în această regiune tot două benzi, pare probabil că scindarea este determinată de poziția relativă a celor două cicluri chelate.

Folosind criteriul indicat de Baldwin, Broomhead și Kone (23) atribuie configurația geometrică unei serii de combinații complexe de ruteniu (III) de forma generală $[\text{Ru en}_2\text{X}_2]\text{Y}$, ca și celor două modifi cații ale combinației $[\text{Rh en}_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3$. Rezultatele obținute sînt reprezentate în tabela de mai jos:

Tabela 12

Frecvențele de vibrație „rocking” ale grupării CH_2
pentru combinațiile $[\text{M en}_2\text{X}_2]\text{Y}$ ($\text{M}=\text{Ru(III)}, \text{Rh(III)}$)

Combinația	Frecvența (cm^{-1})	
cis- $[\text{Ru en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	886 m	867 m
(+) cis- $[\text{Ru en}_2\text{Cl}_2]\text{J}$	882 m	869 m
cis- $[\text{Ru en}_2\text{Br}_2]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$	881 m	864 m
cis- $[\text{Ru en}_2\text{Br}_2]\text{ClO}_4$	880 m	870 m
cis- $[\text{Ru en}_2\text{J Cl}]\text{J} \cdot \text{H}_2\text{O}$	886 s	874 s
cis- $[\text{Ru en}_2\text{H}_2\text{OCl}](\text{ClO}_4)_2$	886 m	850 s
cis- $[\text{Rh en}_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3$	890 m	876 m
trans- $[\text{Rh en}_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3$	892 m	

Prezența a două benzi de absorbție în această regiune indică o configurație cis, o singură bandă fiind atribuită configurației trans.

Chan și Poon (13) folosesc de asemenea absorbția în această regiune pentru a confirma structurile atribuite combinațiilor complexe cis și trans $[\text{Co en}_2\text{H}_2\text{O I}]^+$ preparate și studiate de ei. În tabela de mai jos sînt trecute frecvențele acestor benzi de absorbție pentru combinațiile studiate alături de valorile corespunzătoare pentru izomerii derivatului hidroxo, cloro, — de configurație cunoscută, pentru comparare.

Tabela 13

Frecvențele de vibrație „rocking” CH_2 pentru combinațiile $[\text{Co en}_2\text{A X}]Y$

Compus	Frecvența (cm^{-1})
cis- $[\text{Co en}_2\text{H}_2\text{O I}]\text{Cl}_2$	894, 874
cis- $[\text{Co en}_2\text{H}_2\text{O I}]\text{Br}_2$	891, 874
trans- $[\text{Co en}_2\text{OH F}]\text{NO}_3$	897
cis- $[\text{Co en}_2\text{OH Cl}]\text{Cl}$	892, 874
trans- $[\text{Co en}_2\text{OH Cl}]\text{Cl}$	893

Broomhead și colaboratorii indică o altă posibilitate pentru atribuirea configurației izomerilor geometrici ai combinațiilor de tipul general $[\text{Men}_2\text{X}_2]$, și anume absorbția în domeniul IR îndepărtat. Pentru izomerii cis (simetrie C_2) se prevăd două vibrații de valență metal-halogen active în IR, în timp ce pentru izomerul trans (de simetrie D_{2h}) se prevede numai una. Cercetările efectuate au confirmat acest lucru.

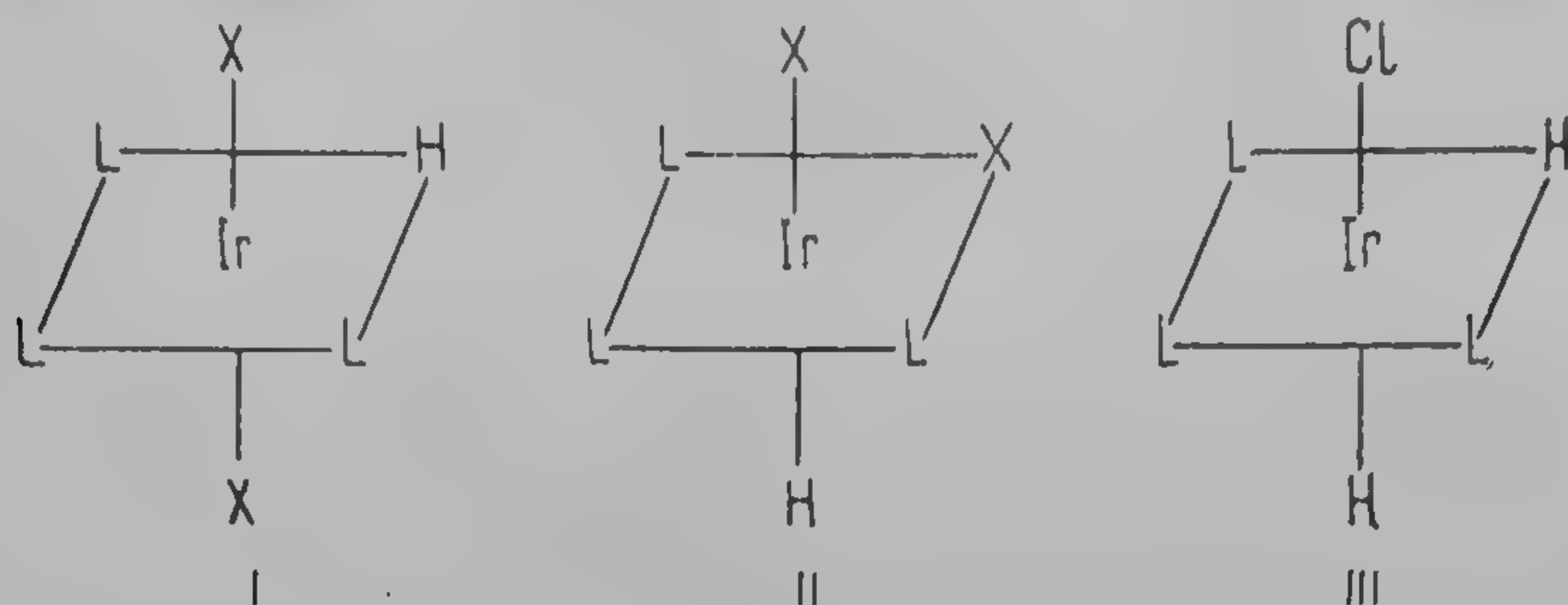
Un alt mod de a folosi datele spectrale IR pentru atribuirea configurației izomerilor geometrici se bazează pe aprecierea variației observate în frecvența de valență metal-ligand, în funcție de natura ligandului situat în trans față de acesta. (Aceste modificări sînt în același timp o măsură a efectului trans al liganzilor respectivi.)

Interacțiunile între liganzi pot determina, în general, variații în tăria legăturilor metal-ligand și implicit variații în frecvențele modurilor de vibrație respective.

Studiind combinațiile complexe de tipul $[\text{IrH}_x\text{Y}_{3-x}\text{L}_3]$ ($x=1, 2, 3$). $\text{Y}=\text{halogen}$; $\text{L}=\text{fosfină sau arsină terțiară}$) Chatt și colaboratorii (24) folosesc pentru atribuirea configurației stereoizomerilor obținuți, modificările observate în anumite frecvențe ale vibrațiilor de valență metal-ligand. În combinațiile complexe ale iridiului, care conțin hidrogenul ca ligand, absorbția datorită vibrației de valență Ir-H apare sub formă de benzi puternice sau foarte puternice la circa 2000 cm^{-1} .

Dacă se compară frecvențele vibrațiilor de valență Ir-H, pentru cele două modificări ale combinațiilor $[\text{IrHX}_2\text{L}_3]$ cu configurații corespunzătoare structurilor I și II se constată că pentru combinațiile cu structura I, această frecvență apare în domeniul $2000-2100 \text{ cm}^{-1}$, în timp ce pentru combinațiile cu structura II absorbția respectivă apare între 2195 și 2220 cm^{-1} . Diferența observată în poziția benzii de absorbție considerate pentru cele

două modificatii (I și II) se explică în modul următor. În combinația în care hidrogenul se găsește în trans față de halogeni, — care au un efect trans mic, — legătura Ir-H este mai puternică decât în combinația în care acest ligand se găsește în trans față de liganzi cu acțiune trans puternică,



cum sînt fosfinele sau arsinele. Această diferență în tăria legăturii Ir-H în cele două combinații izomere se reflectă de asemenea în reactivitatea hidrogenului față de acizi. Astfel prin tratare cu acizi, combinația conținând hidrogen în poziție trans față de fosfină sau arsină, dezvoltă ușor hidrogen, în timp ce hidrogenul situat în trans față de halogen este stabil față de acizii diluați.

În spectrul combinației cu configurația reprezentată prin structura III apar în această regiune două benzi, și anume la circa 2030 și 2170 cm^{-1} , pe care autorii le atribuie prima vibrației Ir-H pentru hidrogenul situat în trans față de fosfor, iar a doua hidrogenului trans față de clor.

O altă categorie de combinații complexe pentru care configurația izomerilor geometrici a putut fi stabilită pe baza spectrelor lor IR, sînt acelea care conțin liganzi polidentati.

În scopul atribuirii configurației celor trei modificatii ale combinației cu compoziția $[\text{Co trien Cl}_2]\text{X}$, Bukinghann și Jones (25) studiază spectrele IR ale acestor combinații, iar House și Garner (26) studiază în același scop spectrele IR ale combinațiilor $[\text{Cr trien X}_2]\text{Y}$.

Rezultatele obținute au condus la concluzia că există mai multe domenii de absorbție care pot fi folosite pentru diferențierea izomerilor acestor combinații.

Astfel, în regiunea 1560–1600 cm^{-1} , în care absorbția este atribuită modului de deformare NH_2 , combinațiile cis- α prezintă o singură bandă intensă, scindată, combinațiile cis- β , două benzi din care una e scindată, iar combinația trans- $[\text{Co trien Cl}_2] \text{ClO}_4$ — singura combinație trans studiată prezintă o singură bandă de absorbție intensă și îngustă.

Deoarece combinațiile de crom studiate prezintă în această regiune o singură bandă de absorbție scindată, li s-a atribuit, prin analogie, o configurație cis- α .

O altă regiune folosită în acest scop este 3000–3300 cm^{-1} în care absorbția este atribuită vibrației de valență N-H. În spectrul combinațiilor cis- α , apar în această regiune trei benzi de absorbție, în spectrul combinațiilor

cis- β , mult mai complicat, apar cinci sau în unele cazuri șase benzi puternice, din care unele pot fi scindate, iar în spectrul combinației trans apar patru benzi de absorbție.

Această comportare spectrală, respectiv scindarea suplimentară a benzilor atribuite vibrațiilor de valență NH_2 (și NH) observată în spectrele combinațiilor cis- β și trans poate fi explicată prin faptul că în combinațiile din seria cis- α , toți atomii de azot coordinați au un aranjament tetraedric lipsit de deformare, în timp ce în combinațiile din seria cis- β un atom de azot secundar este deformat de la configurația lui normală la o configurație intermediară plan-tetraedrică, iar în combinațiile cu configurație trans, ambii atomi de azot centrali sînt deformați în acest mod.

Datorită acestui fapt este de așteptat ca în combinațiile cu configurație trans ambele moduri de vibrație de valență N-H secundare, iar în combinațiile cu configurație cis- β , unul din aceste moduri de vibrație să apară la frecvențe diferite, față de acelea ale grupării NH_2 terminale nedeformate.

O altă regiune de absorbție folosită pentru atribuirea configurației acestor izomeri este $860-940\text{ cm}^{-1}$, care corespunde modului de vibrație „rocking” al grupării CH_2 . În această regiune, combinațiile de cobalt din seria cis- α prezintă două benzi de absorbție cele din seria cis- β patru, iar modificarea trans patru sau cinci benzi.

Spectrele combinațiilor de crom analoge indică de asemenea o configurație cis- α .

În același mod s-a atribuit o configurație cis- α și combinațiilor $[\text{Rh trien Cl}_2]\text{Cl}$ și $[\text{Rutrien Cl}_2]\text{Cl}$.

Pentru diferențierea celor doi izomeri geometrici ai combinației $[\text{Co tetren Cl}]^{2+}$, care conțin ligandul pentadentat, tatraetilenpentamina, House și Garner (7) folosesc și spectrele lor IR.

În regiunea atribuită modului de deformare NH_2 ($1550-1600\text{ cm}^{-1}$), spectrele de absorbție ale combinațiilor α și β — $[\text{Co tetren Cl}]^{2+}$ prezintă benzi foarte asemănătoare cu acelea ale modificațiilor α și β $[\text{Co trien Cl}_2]\text{Cl}$, în aceeași regiune. După cum se știe pentru ultimele două combinații, modificarea în configurația aminei constă în trecerea de la o configurație nedeformată (izomerul α) la o configurație care conține un atom de azot secundar deformat (izomerul β). Această modificare determină o scindare a benzii atribuite vibrației de deformare NH_2 de circa 30 cm^{-1} . O scindare asemănătoare de circa 30 cm^{-1} observată pentru modificațiile combinației $[\text{Co tetren Cl}]\text{ZnCl}_4$ conduce la ideea unei modificări asemănătoare de configurație și confirmă astfel structurile atribuite celor doi izomeri ai acestei combinații.

Spectre de rezonanță magnetică nucleară

O tehnică care în ultima vreme s-a dovedit foarte folositoare în atribuirea configurației unor izomeri geometrici este spectroscopia de r.m.n. Importanța potențială a acestei metode rezultă din faptul că în unele

cazuri — în care spectrele electronice și de vibrație nu pot procura informațiile stereochemice necesare — r.m.n. reprezintă singura tehnică, care poate fi folosită pentru rezolvarea unor astfel de probleme.

Pentru a putea aprecia posibilitățile metodei în rezolvarea unor astfel de probleme structurale, în cele ce urmează vor fi prezentate în mod schematic principiile fundamentale ale acesteia.

Proprietatea fundamentală a particulelor nucleare, importantă pentru spectroscopia de r.m.n. este spinul acestora — atât protonii cât neutronii au un număr cuantic de spin egal cu $1/2$. Dacă spinii tuturor particulelor sînt împerecheați, numărul cuantic de spin nuclear I va fi zero, în consecință un astfel de nucleu nu are moment magnetic.

Dacă nucleul conține un număr impar de nucleoni (protoni sau neutroni) el posedă un moment magnetic nuclear.

Nucleele în mod frecvent întrebuintate pentru măsurători de r.m.n. sînt ^1H , ^{19}F și ^{31}P , care au numărul cuantic de spin nuclear $1/2$.

Dintre parametrii care se obțin în spectroscopia de r.m.n., deplasarea chimică și constanta de cuplare prezintă importanță, în rezolvarea unor probleme structurale de genul celor discutate în acest capitol.

Dacă o substanță chimică este introdusă într-un câmp magnetic puternic, câmpul efectiv (care acționează asupra unui nucleu), H_N este diferit de câmpul aplicat, H_0 , și anume:

$$H_N = H_0 (1 - \sigma)$$

unde σ este o măsură a ecranării nucleului de către electroni. Datorită acestui efect de ecranare energia de rezonanță depinde de înconjurarea electronică a nucleului care absoarbe.

Valoarea acestei constante, de ecranare, cunoscută sub denumirea de deplasare chimică depinde de o serie de factori, care reflectă unele particularități ale grupărilor legate de atomul care conține nucleul considerat, și anume de densitatea și distribuția spațială a electronilor.

Datorită acestui fapt, dacă atomii care produc absorbția de rezonanță, se găsesc în înconjurări chimice diferite, în spectrul de r.m.n. apar deplasări chimice ale liniilor, ceea ce permite stabilirea cu foarte mare precizie a vecinătății atomilor respectivi.

Cu alte cuvinte, în spectrul de r.m.n. al unei substanțe vor apărea atîtea semnale distincte cîte tipuri diferite de atomi din punct de vedere al vecinătății lor există în molecula respectivă. Din intensitățile relative ale acestor benzi se poate aprecia numărul atomilor din fiecare fel.

În felul acesta, deplasarea chimică — care este o măsură a densității electronice în jurul nucleului — poate procura în unele cazuri o serie de informații folositoare referitoare la efectele inductive ale grupărilor legate de atomul considerat.

Spectrul de r.m.n. al unei substanțe poate fi afectat de interacția între momentele magnetice nucleare. O astfel de interacție este aceea transmisă prin legăturile chimice.

Această cuplare rezultă dintr-o polarizare slabă a spinilor electronilor unei legături chimice, de către momentul magnetic al unui nucleu, ceea ce determină un câmp magnetic slab la alt nucleu, legat de aceasta.

Câmpul magnetic produs la un nucleu dat depinde de orientarea sau orientările nucleelor care-l produc, astfel încât acest nucleu poate suferi o variație de asemenea interacții, care reflectă unele din proprietățile atomilor de care este legat. Fiind transmisă prin intermediul legăturilor chimice această cuplare este independentă de orientarea moleculei în câmpul magnetic. Rezultatul acestei interacții este apariția în spectrul de r.m.n. a „multipletelor de spin”. Separarea între liniile multipletului este o măsură a tăriei acestei cuplări și este cunoscută ca constanta de cuplare, spin-spin, J . Mărimea acestei constante este independentă de câmp, dar depinde într-o măsură considerabilă de dispoziția spațială a legăturilor care unesc nucleele.

O primă categorie de combinații complexe a căror configurație a putut fi atribuită, cu ajutorul acestei metode, cuprinde combinațiile, în care ionul metalic central coordonează trei liganzi bidentati nesimetrice identici. După cum se știe astfel de combinații pot exista în două modificații, izomeri geometrici, și anume: modificatia cis, în care grupurile de același fel sînt în pozițiile 1,2,3 și modificatia trans, în care aceste grupări sînt în pozițiile 1,2,6.

Posibilitatea de a distinge pe această cale între cele două configurații se bazează pe faptul că în izomerul trans ciclurile chelate sînt distincte din punct de vedere al simetriei, în timp ce în izomerul cis cele trei cicluri sînt echivalente din acest punct de vedere. Datorită acestui fapt, un nucleu magnetic dat — sau o grupă de nuclee echivalente — va prezenta în principiu, deplasări chimice diferite pentru cele trei cicluri, în spectrul modificatiei trans în timp ce în spectrul combinației cis același nucleu va determina o singură rezonanță.

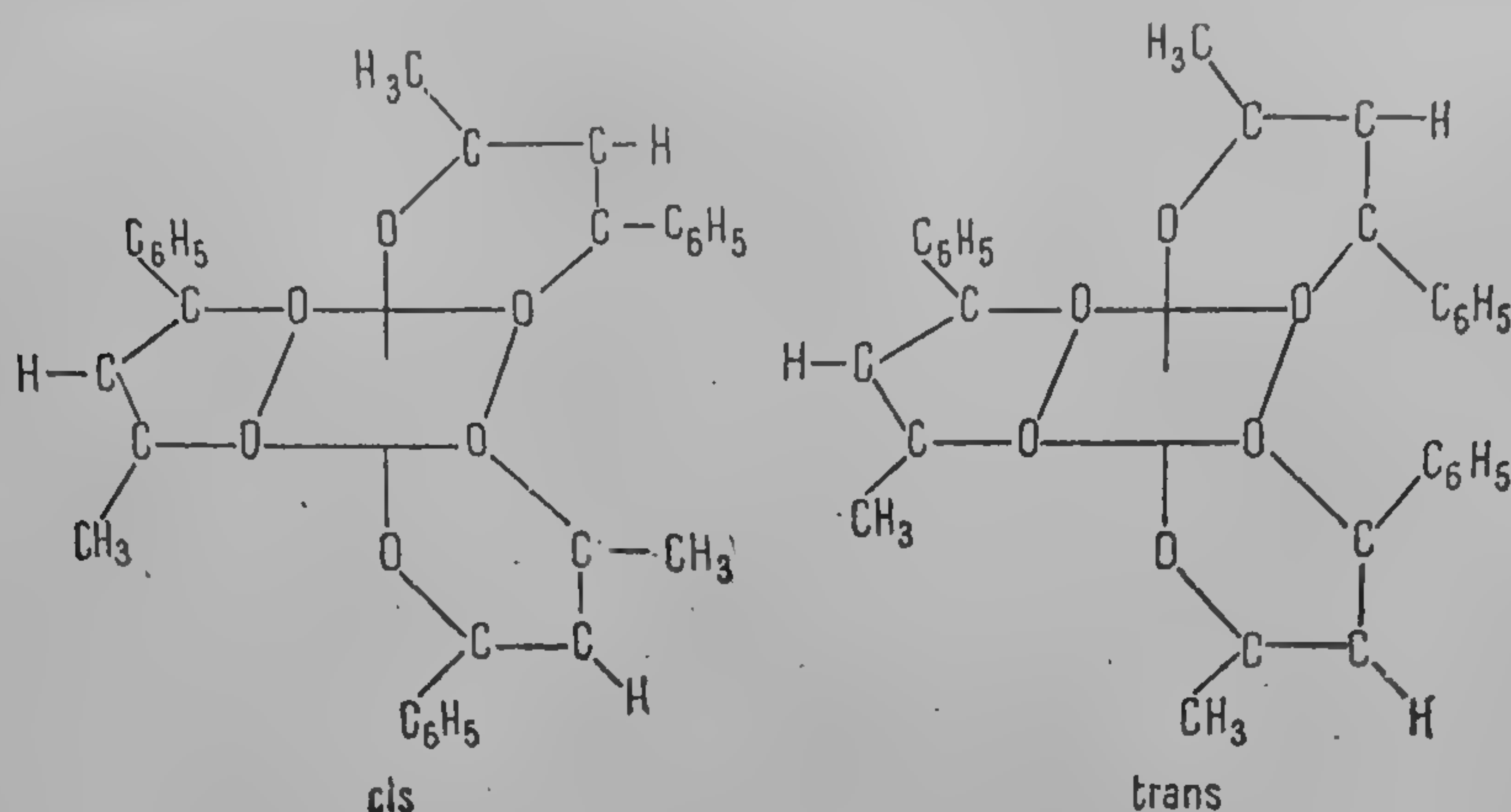
Acest principiu a fost aplicat cu foarte bune rezultate la determinarea configurației unei serii de combinații complexe conținînd ca liganzi bidentati nesimetrice: β -dicetone substituite, salicilaldimine, pirol-2-aldimine și α -aminoacizi.

În unele cazuri au fost separate ambele modificații — cis și trans —, în altele însă numai o modifi cație, căreia pe baza acestor determinări i s-a atribuit, în general, configurația trans.

În cele ce urmează se va arăta mai în deaproape, modul în care tehnica r.m.n. poate fi folosită la atribuirea configurației geometrice a combinațiilor din categoriile indicate mai sus.

Fay și Piper [27] folosesc spectroscopia de r. m. n. pentru atribuirea configurației izomerilor geometrici ai unor benzoilacetonati metalici, cu formula generală $[M(bzac)_3]$ (unde $bzac = 1$, -fenil, 1,3-butandiona,

iar $M^{III} = \text{Cr, Co, Rh, Al, Mn, Fe}$) ale căror configurații sînt reprezentate schematic mai jos.



După cum se poate ușor vedea izomerul cis are o axă de rotație triplă în timp ce izomerul trans nu are nici o simetrie.

Această diferență conduce la situația că în izomerul cis toate cele trei cicluri chelate sînt în înconjurări identice, în timp ce în izomerul trans aceste cicluri sînt în înconjurări diferite. Datorită acestui fapt este de așteptat ca spectrul de r.m.n. protonică al izomerului cis să arate o singură rezonanță a protonilor metil și o singură rezonanță a protonului CH, în timp ce spectrul de rezonanță protonică al izomerului trans ar trebui să prezinte o structură fină. Dacă deplasările chimice sînt destul de mari, în spectrul izomerului trans se pot observa trei rezonanțe ale protonilor metili și trei rezonanțe ale protonului CH. Chiar dacă aceste deplasări sînt mici și benzile sînt nerezolvate, rezonanțele obținute pentru izomerul trans sînt în general, mai largi decît acelea obținute pentru izomerul cis.

Examinarea rezonanțelor protonilor CH_3 și CH obținute pentru benzoil-acetonații metalici studiați au permis stabilirea configurației lor geometrice.

Prezența în spectrele de rezonanță protonică a unor linii simple indică o configurație cis, în timp ce o structură fină a spectrului este compatibilă cu o dispoziție trans a liganzilor.

Rezultatele obținute pentru combinațiile de cobalt, rodiiu și aluminiu, sînt reprezentate în figura 15.

După cum reiese din figură, spectrul combinației de aluminiu, pentru care a fost izolată numai modificarea mai stabilă, prezintă în mod clar o rezonanță a protonilor metil de formă triplet, prevăzută pentru o configurație trans.

În cazul combinației de cobalt, două din vîrfurile protonilor grupării metil coincid aproape, în timp ce în combinația de rodiiu rezolvarea acestor două vîrfuri nu apare de loc. În combinațiile de aluminiu și cobalt pe de

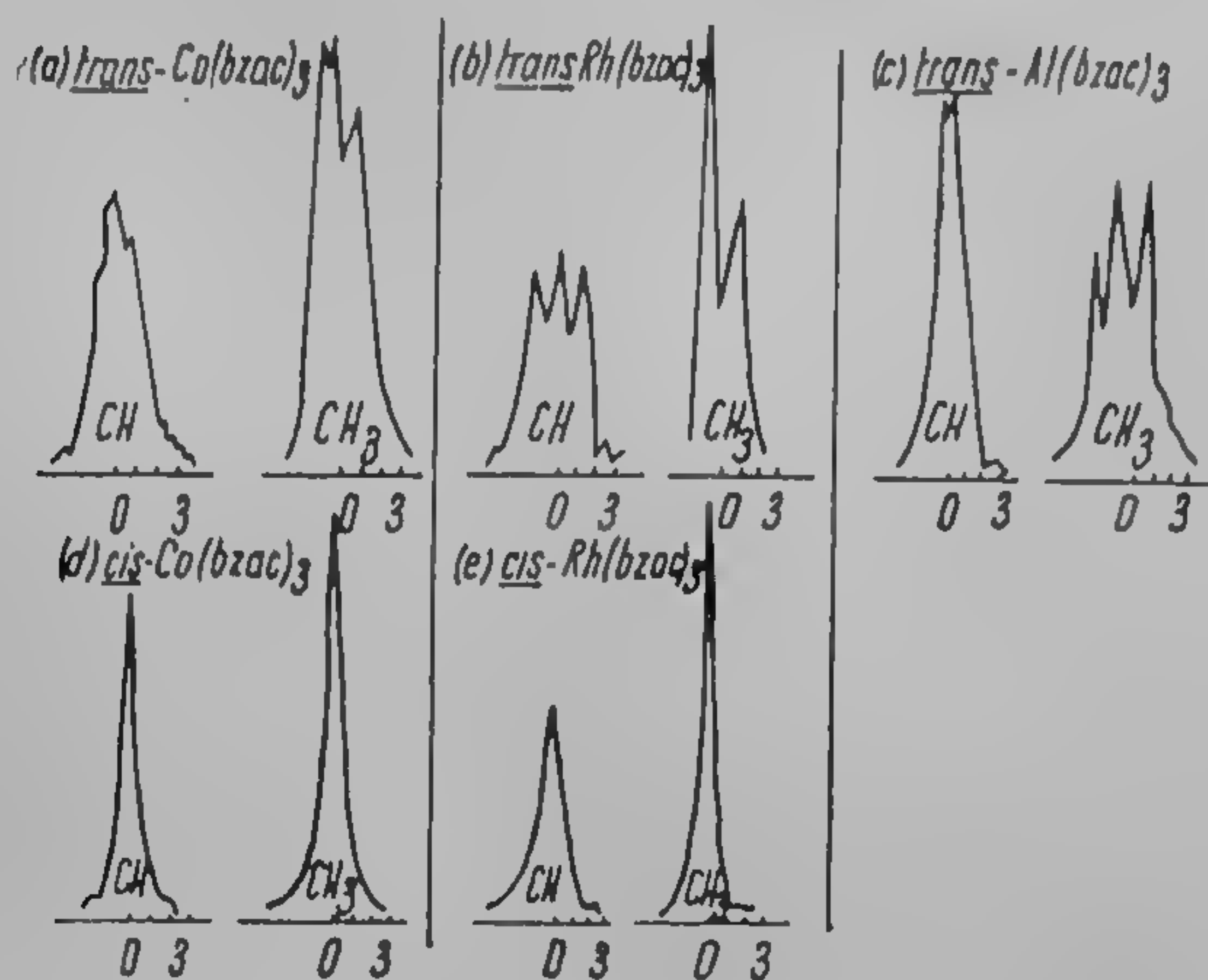


Fig. 15. Regiunile CH și CH₃ ale spectrului de rezonanță magnetică protonică pentru combinațiile Co(bzac)₃, Rh(bzac)₃ și Al(bzac)₃.

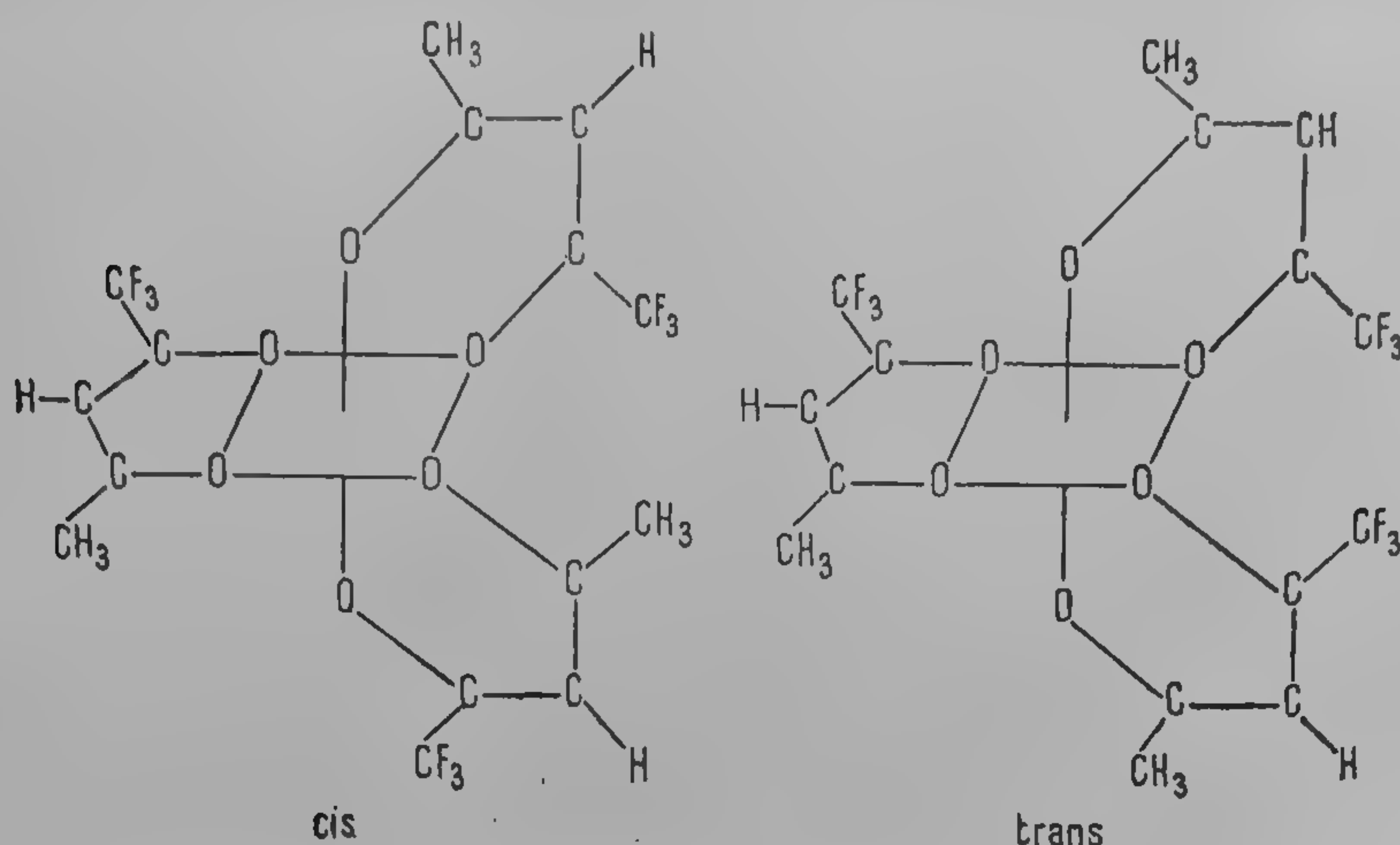
altă parte, rezonanța protonului CH, este incomplet rezolvată, în timp ce combinația de rodiiu arată în această regiune o rezonanță bine rezolvată cu trei vîrfuri. În cazurile în care benzile sînt incomplet rezolvate, se constată că lărgimea benzilor la jumătate distanță de vîrf este de aproximativ două ori mai mare față de aceea găsită pentru celălalt izomer. Această lărgire a benzii a fost atribuită unor neechivalenți, iar combinației respective i s-a atribuit configurația trans.

Studiind prepararea și proprietățile trifluoroacetilacetonatilor unei serii de metale trivalente de forma generală M (tfac)₃, — în care tfac = 1,1,1-trifluoro-2,4-pentadiona, iar M = Cr, Co, Rh, Al, Ga, In, Mn, Fe aceiași autori [27] reușesc să separe izomerii geometrici cis și trans pentru combinațiile de crom, cobalt și rodiiu. Pentru ceilalți ioni metalici, a fost separată în stare solidă numai modificația trans. Deoarece spectrele de vibrație și electronice ale modificațiilor izomere separate, sînt aproape identice, configurația lor geometrică a fost stabilită pe baza spectrelor de rezonanță magnetică protonică și de fluor.

Principiul metodei este analog celui folosit în cazul precedent al benzoilacetonatilor metalici cu deosebire că pentru aceste combinații poate fi observată și rezonanța datorită fluorului.

Într-un trifluoroacetilacetonat, [M(tfac)₃], cu configurație cis — care prezintă o axă de rotație triplă —, toate cele trei grupe metil, toți trei protonii CH și toate trei grupele trifluorometil sînt echivalente, în timp ce în izomerul trans — care nu prezintă nici o simetrie — cele trei grupe metil

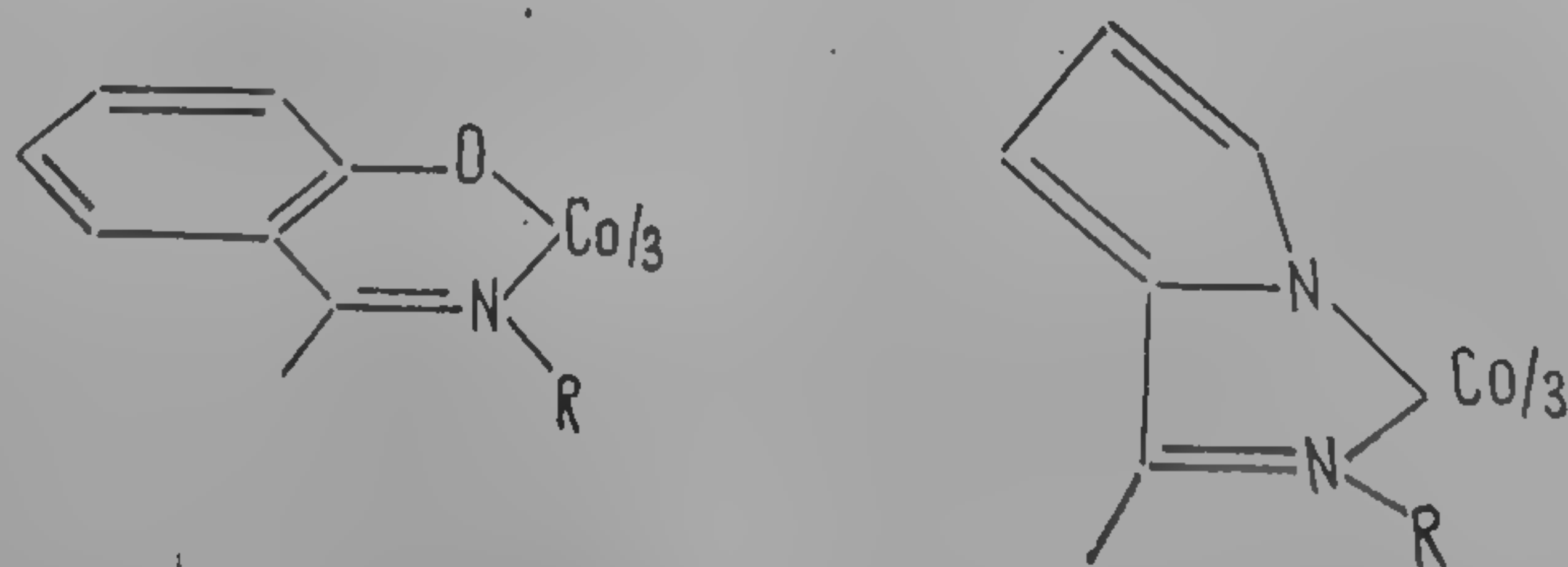
protonii CH și cele trei grupe trifluorometil sînt neechivalente după cum reiese și din reprezentarea schematică a structurii celor doi izomeri, indicată mai jos:



Datorită acestui fapt, combinațiilor al căror spectru arată o singură linie de rezonanță pentru fiecare tip de atom care absoarbe, li se poate atribui configurația cis, iar combinațiilor care dau trei rezonanțe pentru fiecare fel de atom o configurație trans.

Rezultatele obținute pentru trifluoroacetilacetonatii de cobalt și rodiiu — combinații complexe inerte — arată că izomerii cei mai solubili, cei care eluează mai greu, dau linii de rezonanță unice și de aceea li s-a atribuit configurația cis; izomerii mai puțin solubili, mai ușor eluați prezintă trei rezonanțe și de aceea li s-a atribuit configurația trans.

Chakravorty și Holm ca și Chakravorty și Kalia [28] folosesc aceeași metodă pentru atribuirea configurației unor combinații complexe ale cobaltului, conținând ca liganzi bidentati nesimetrice salicilaldimine și pirol-2-alimine, substituie la azot de forma:



În condiții obișnuite aceste combinații au fost obținute într-o singură modificare. Apariția, în spectrul combinației cu salicilaldimina în care

$R=CH_3$, a trei rezonanțe distincte și la fel de intense ale protonilor metil, indică în mod clar o configurație trans, predominantă, dacă nu exclusivă pentru această combinație. Caracteristica de dublet a fiecărui semnal, după cum reiese din figura 16, este atribuită cuplării cu protonul grupării $H-C=N$.

Pentru configurația cis a unei astfel de combinații se prevede o singură rezonanță a protonilor metil.

Spectrele de rezonanță protonică ale combinațiilor de forma (pirol-2-aldimină)₃ Co (III) indică de asemenea în mod neîndoielnic numai configurația trans.

Studiind o serie de combinații ale cobaltului trivalent cu aminoacizi ca L-alanina, L-leucina și L-prolina, Denning și Piper (29) au folosit spectroscopia de r.m.n. pentru atribuirea configurației izomerilor geometrici ai combinației (-)-[Co(L-ala)₃]. După cum reiese din figura indicată mai jos (fig. 17), în spectrul uneia din aceste modificări rezonanța protonilor metil este un dublet simplu, în timp ce în spectrul celeilalte modificări această rezonanță arată cinci linii în raportul 1:2:1:1:1, care corespund la trei dubleți. Un astfel de spectru arată în mod clar echivalența tuturor grupelor metil în prima combinație — căreia în consecință i se poate atribui configurația cis, iar scindarea observată în spectrul celei de-a doua combinații indică neechivalența acestor grupe și în consecință o configurație trans.

Spectrele de rezonanță magnetică protonică au fost folosite de asemenea la atribuirea configurației geometrice a unor combinații complexe conținând ca ligand neutru dimetilfenilfosfina.

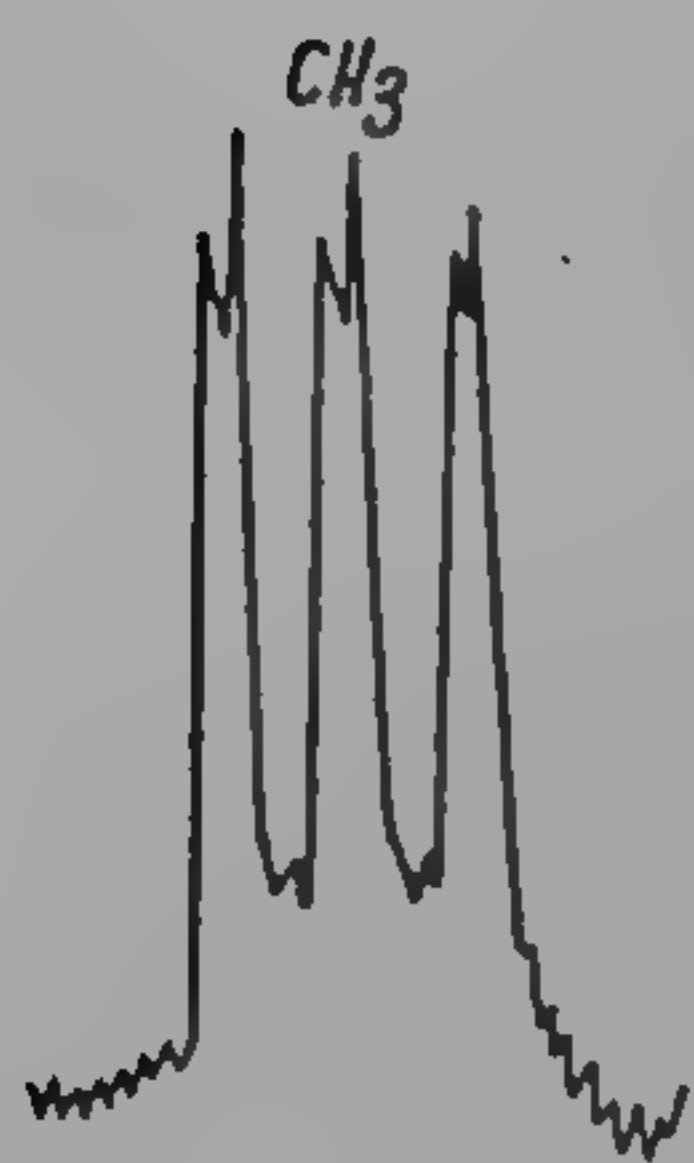


Fig. 16. Spectrul de rezonanță magnetică nucleară al combinației (N-metilsallaldimine)₃Co(III), în reținea CH_3 .

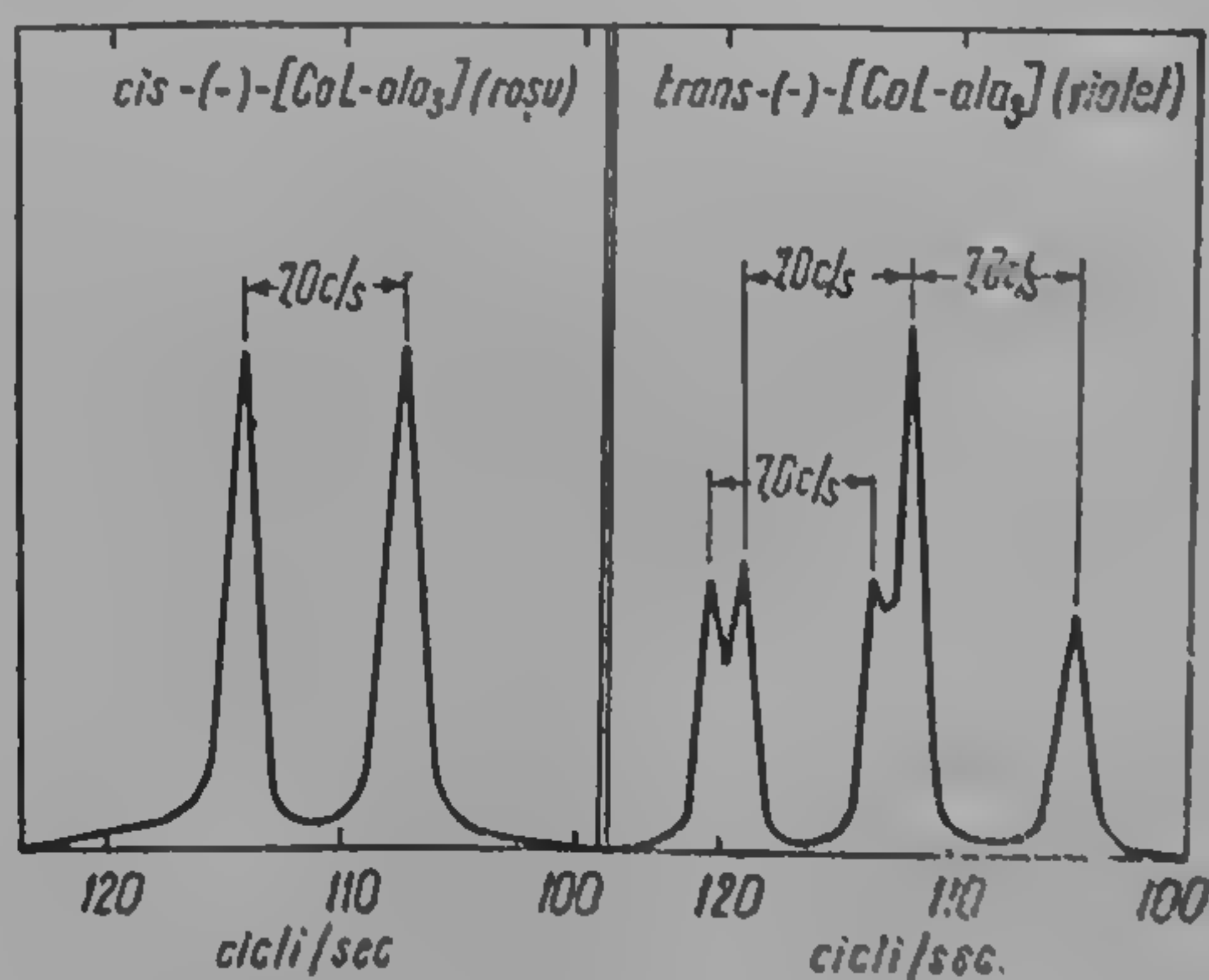


Fig. 17. Rezonanța protonilor grupărilor metil pentru combinațiile *cis*(-)[Co(l-ala)₃] și *trans*(-)[Co(l-ala)₃].

Jenkins și Shaw (30) descriu o metodă de r.m.n. pentru determinarea stereochemiei unor combinații complexe conținând ca ligand dimetilfenilfosfina, care probabil poate fi extinsă și la alte fosfine ca trietil și dietilfenil fosfina.

În ligandul liber, rezonanța protonilor metil constă dintr-un dublet simetric (1:1), foarte ascuțit cu $J_{(P-H)} = 1,7$ c/s, datorită interacției spin-spin, cu nucleul de fosfor (^{31}P spin 1/2, abundență 100%). Dacă numărul de coordinare al fosforului crește de la trei — cum este în dimetilfenil fosfina liberă — la patru ca, de exemplu, în oxidul de dimetilfenil fosfină, rezonanța protonilor metil continuă să rămână un dublet, dar constanta de cuplare crește de la 1,7 la 13,0 c/s. Creșterea observată în cuplare poate fi atribuită probabil unui caracter s mult mai mare al legăturii P-metil, pentru fosforul tetracoordinat.

Acest lucru poate fi justificat de faptul că în combinațiile în care fosforul este tricoordinat, sînt folosite pentru legături în special orbitalele p , în timp ce în combinațiile în care acesta este tetracoordinat, sînt folosite mai ales orbitalele hibride sp^3 .

Pe baza acestor constatări se pot prevedea rezonanțe ale protonilor metil asemănătoare — adică dubleți cu $J_{(P-H)} = 13$ c/s. — și pentru combinațiile complexe în care se stabilește o legătură metal-dimetilfenilfosfină.

Studiind spectrele de r.m.n. ale unor combinații complexe conținând ca ligand dimetilfenil-fosfina, Jenkins și Shaw [30] observă prezența dubleților, cu valoarea constantei de cuplare $J_{(P-H)}$ cuprinsă între 7 și 13 c/s, cu condiția să nu existe două molecule de fosfină, în poziție trans una față de alta.

În spectrele obținute pentru combinațiile complexe în care două molecule de fosfină se găsesc în poziție trans una față de alta apare un triplet 1:2:1, foarte bine definit și îngust, atribuit cuplării protonilor metil cu ambele nuclee de fosfor. Această comportare se explică prin faptul că cei doi atomi de fosfor situați în poziție trans se cuplează foarte puternic unul cu altul, astfel încît rezonanța protonilor metil depinde de starea de spin a ambelor nuclee de fosfor.

În combinațiile în care cele două molecule de fosfină se găsesc în poziție cis una față de alta, rezonanța protonilor metil este scindată într-un dublet, ceea ce arată că în aceste condiții cele două nuclee de fosfor nu se cuplează puternic.

Cuplarea mult mai mare a nucleelor de fosfor în sistemele în care cele două molecule de fosfină sînt situate în trans, față de cazul în care acestea sînt situate în cis, reflectă un efect trans puternic al acestei molecule.

Cuplarea spin-spin nuclear fiind transmisă prin electroni, diferența constatată în interacția celor două molecule de fosfină situate în cis și în trans este justificată de faptul că în combinațiile complexe efectele electronice sînt de cele mai multe ori mult mai puternice între doi liganzi în trans, decît între doi liganzi situați în cis (efectul trans).

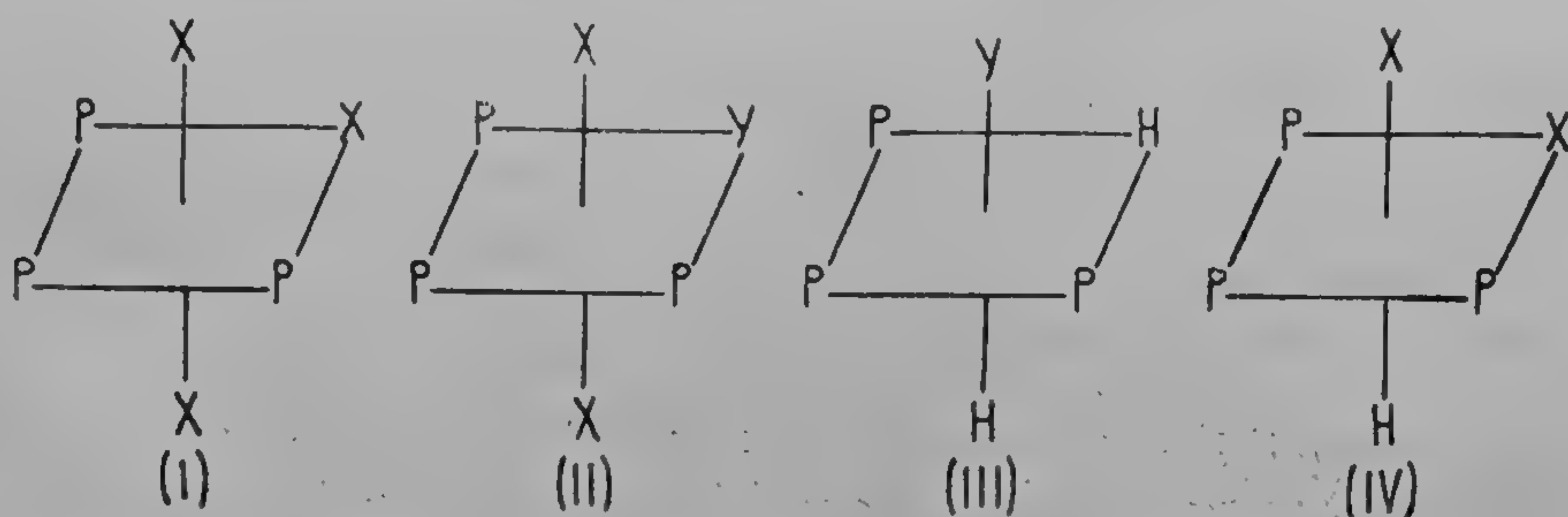
Combinațiile studiate de acești cercetători în scopul atribuirii configurației geometrice pe această cale aparțin următoarelor tipuri generale: $[\text{MX}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ unde $\text{M} = \text{Pt}$ și Pd și $[\text{IrX}_3\text{V}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$, unde X și V sînt liganzi anionici, care pot fi și identici.

Combinațiilor de forma $[MX_2(Me_2PPh)_2]$ pentru care rezonanța metil constă din dubleți simetrici li s-a atribuit configurația cis în timp ce prezența în spectru de r.m.n. a unui triplet 1:2:1 indică o configurație trans.

Pentru unele combinații complexe de acest tip, autorii au pus în evidență pe această cale existența unui echilibru cis-trans. În spectrele acestor combinații se constată atât prezența dubleților cât și a tripletelor.

Pentru o combinație de forma generală $[IrX_2Y(PMe_2Ph)_3]$, cu configurație meridională, se poate prevedea — pe baza celor indicate mai sus — prezența în spectrul r.m.n. a unui triplet 1:2:1, de intensitate totală relativă doi și a unui dublet 1:1, de intensitate totală relativă unu.

Majoritatea combinațiilor complexe studiate prezintă un spectru cu forma așteptată pentru configurația meridională a celor trei molecule de fosfină și anume un triplet sau un multiplet și un dublet, cu raportul intensităților triplet/dublet de 2/1. Prezența, în spectrul unora din aceste combinații a unui triplet 1:2:1 foarte bine definit, alături de un dublet, este corelată cu configurații reprezentate prin structurile I și II.



Caracteristica acestor configurații este existența unui plan de simetrie care trece prin coordonata P—Ir—P.

Datorită acestui fapt, grupele metil rămân echivalente, chiar dacă se admite o rotație limitată în jurul legăturii Ir—P și în consecință rezonanța protonilor metil apare sub forma unui triplet foarte bine definit. Deoarece structurile III și IV nu prezintă un astfel de plan de simetrie, rotația în jurul legăturii Ir—P, determină diferențierea celor două grupe metil de la același atom de fosfor. Datorită acestui fapt, rezonanțele triplet 1:2:1 ale protonilor celor două grupe metil neechivalente nu coincid și în spectrele combinațiilor respective apar tripleți distorsionați și multipleți.

Astfel pentru combinația $[IrCl_3(PMe_2Ph)_3]$ cu structura I modelul de rezonanță al protonilor metil este un triplet 1:2:1 și un dublet simetric, cu raportul intensității triplet/dublet de 2/1, ceea ce indică două fosfine în poziții trans, una față de alta. Un spectru asemănător, cu rezonanța protonilor metil de forma unui triplet 1:2:1 bine definit s-a obținut și pentru combinațiile de forma $[IrHX_2(PMe_2Ph)_3]$ (unde X = halogen), ceea ce indică structura II pentru aceste combinații.

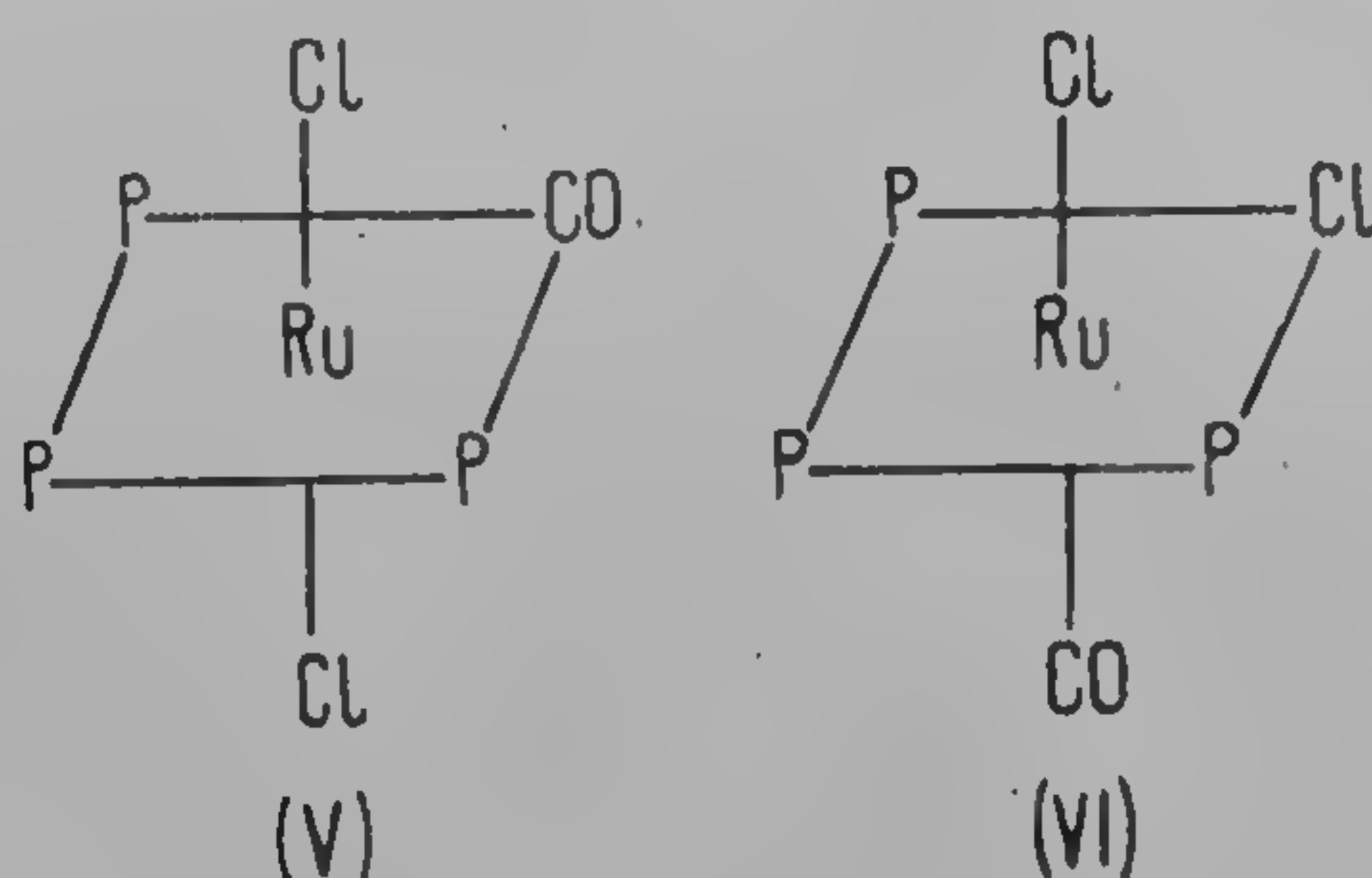
Combinațiile a căror configurație corespunde structurii IV (X = halogen) arată rezonanțe mai puțin bine definite, deoarece rezonanțele triplet ale

celor două grupe metil neechivalente nu coincid. În combinația $[\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ cu configurația III, aceste efecte sînt mai însemnate.

Modele de rezonanță de același tip au fost observate și pentru alte combinații complexe, pe baza cărora a fost atribuită configurația într-un mod asemănător.

Astfel, Ienkins și Shaw [30] folosesc aceeași metodă pentru atribuirea configurației unor combinații ale ruteniului bivalent, conținînd ca ligand dimetilfenil fosfina.

Pentru combinația cu compoziția $[\text{RuCl}_2\text{CO}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$, autorii obțin două modifiții, una de culoare galbenă, a doua incoloră. Atribuirea configurației acestor două modifiții ale monocarbonilului de ruteniu a fost posibilă pe baza spectrelor de r.m.n. Astfel prezența în spectrul modifiției galbene



a unui triplet 1:2:1 și a unui dublet 1:1 de intensități relative 2:1, indică configurația V. Pentru modifiția incoloră rezonanța protonilor metil constă dintr-un cvartet parțial rezolvat și un dublet 1:1, ceea ce indică configurația VI.

Diferența observată în spectrele celor două modifiții ale acestei combinații se poate explica în același mod ca și în cazul combinațiilor de iridiu cu compoziții asemănătoare. O rezonanță triplet în spectrul monocarbonilului galben indică echivalența grupelor metil la același atom de fosfor. Rezonanța de formă cvartet, a protonilor metil, pentru monocarbonilul incolor, rezultă din suprapunerea parțială a două triplete 1:2:1, ca o consecință a neechivalenței grupelor metil la același atom de fosfor.

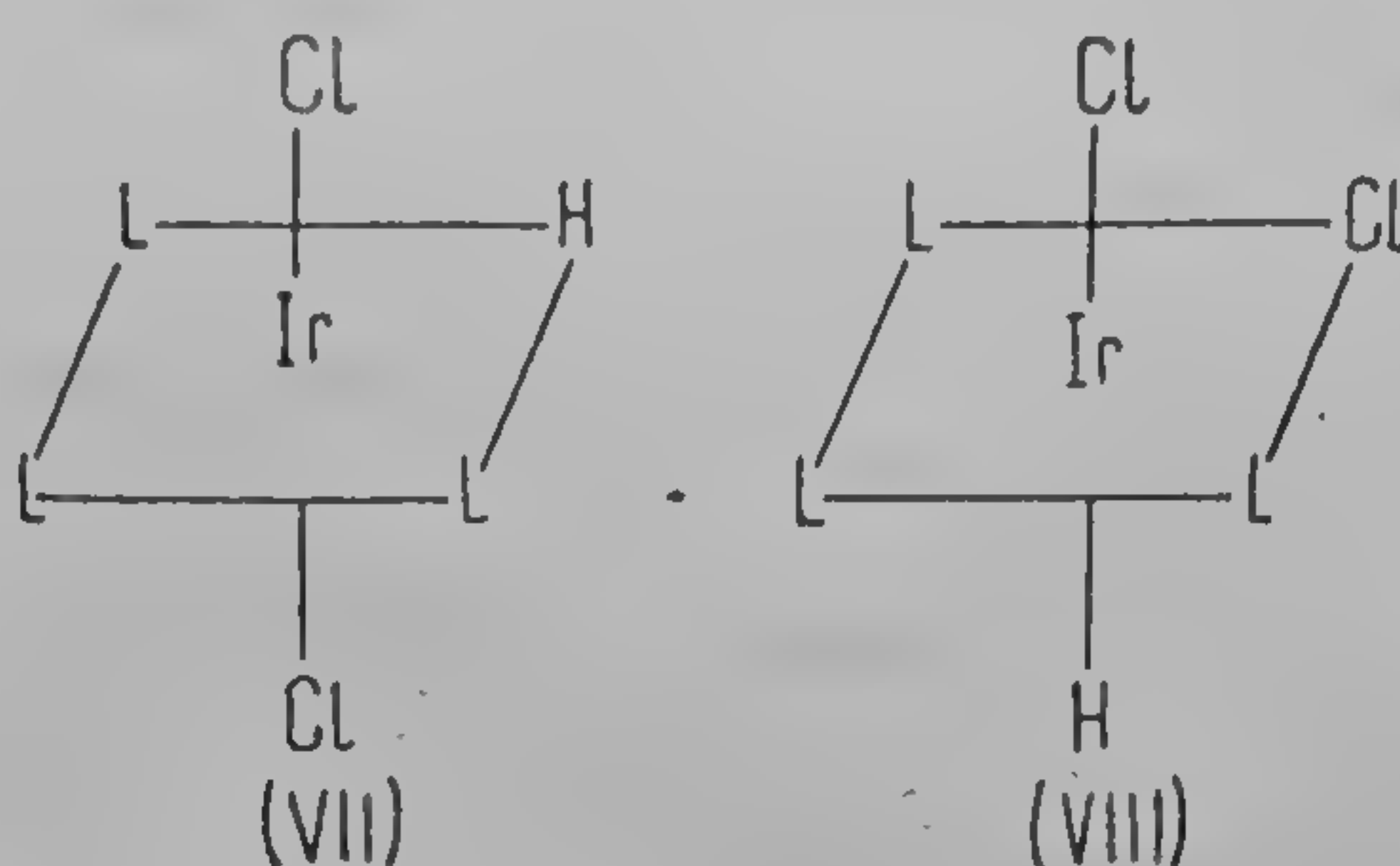
Combinațiile complexe conținînd hidrogen ca ligand ocupă, în general, un loc special din punct de vedere al posibilității de atribuire a configurației izomerilor geometrici. Datorită particularităților acestui ligand, metodele folosite sînt uneori mai puțin directe.

Studiind combinațiile complexe ale iridiului trivalent de forma generală $[\text{IrH}_x\text{Y}_{3-x}\text{L}_3]$ ($x=1,2$ sau 3, $\text{Y}=\text{halogen}$; $\text{L}=\text{fosfină sau arsină terțiară}$), Chatt și colaboratorii [24] folosesc și spectrele de r.m.n. pentru atribuirea configurației izomerilor geometrici obținuți.

Acest lucru este posibil, datorită faptului că atît deplasările chimice ale hidrogenului cît și constantele de cuplare sînt afectate de configurația combinației considerate, ca și de vecinătatea acestui ligand.

După cum s-a constatat și pentru alte combinații complexe ale metalelor tranziționale care conțin hidrogen ca ligand, deplasările chimice ale hidrogenului sînt mari fiind cuprinse între 18 și 32.

Astfel, de exemplu, pentru cele două combinații $[\text{IrHCl}_2\text{L}_3]$ cu configurația VII, deplasările chimice au valoarea 22,55 în timp ce pentru combinațiile izomere cu configurația VIII acestea sînt 31,6 și 31,2.

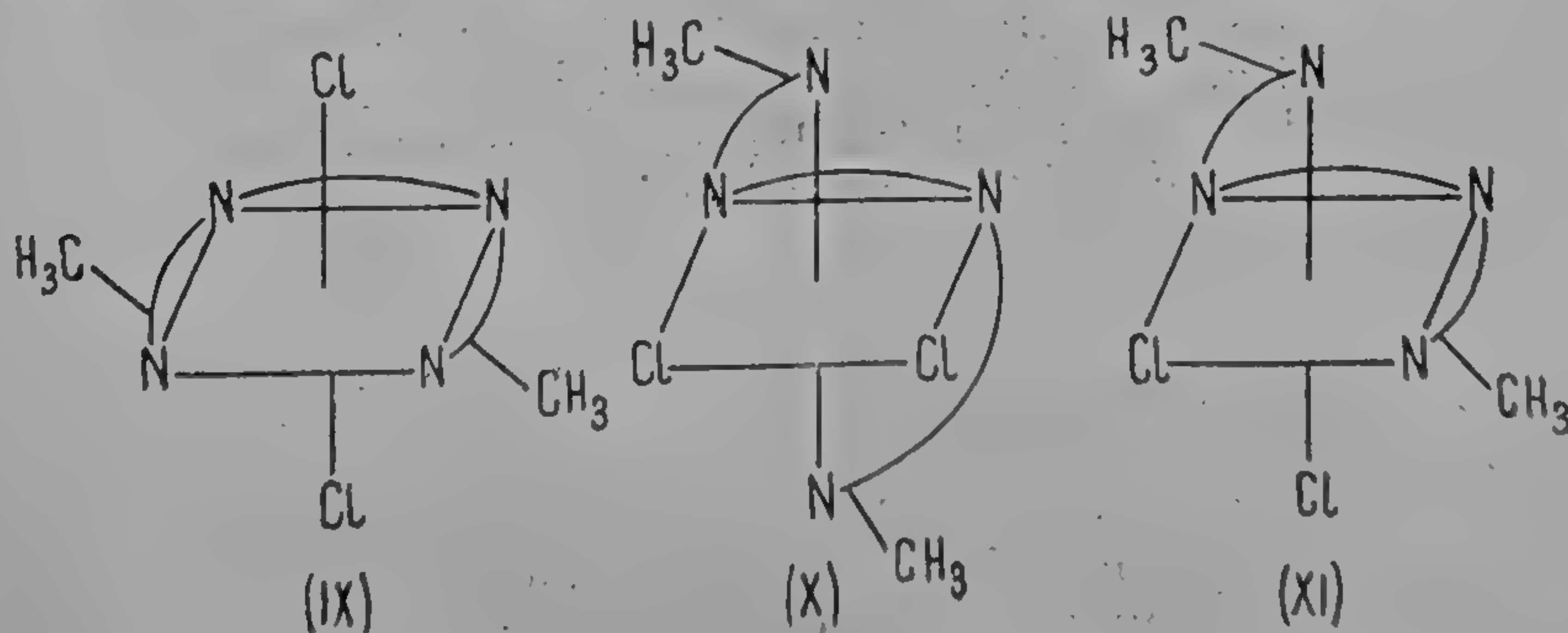


De asemenea, constanta de cuplare pentru interacția între un nucleu de hidrogen și un nucleu de fosfor în poziții cis unul față de altul este 11–21 c/s, în timp ce pentru un nucleu de fosfor în poziție trans, aceasta este de 130–163 c/s.

Pe baza celor indicate mai sus reiese că poziția și forma spectrului de rezonanță a hidrogenului coordinat la atomul metalic central sînt foarte utile în determinarea stereochemiei combinațiilor respective.

Introducerea unor substituenți — ca grupări metil — în liganzii polidentati face posibilă folosirea spectroscopiei de r.m.n. în cercetarea stereochemiei și atribuirea configurației combinațiilor complexe astfel obținute.

În acest sens, Asperger și Chin Fan Lu [31] folosesc tehnica rmn pentru atribuirea configurației izomerilor geometrici ai combinației cu compoziția $[\text{CoLCl}_2]\text{Cl}$ unde L este 1,1- α, α' — dimetiltrietilen tetramina. Întocmai ca și combinația conținînd ligandul analog nesubstituit trien, ionul complex $[\text{CoLCl}_2]^+$ poate exista în trei modifi cații izomere,



care au fost izolate.

Posibilitatea de a distinge pe această cale diferitele configurații se bazează pe faptul că pentru configurațiile IX și X modelele moleculare indică echivalența din punct de vedere al înconjurării chimice a grupelor metil, în timp ce pentru configurația XI, cele două grupe metil sînt în înconjurări chimice diferite.

Datorită neechivalenței grupelor metil pentru combinația cu configurație XI, se poate prevedea o structură fină a rezonanței protonilor respectivi.

Spectrul combinației cis- α ca și al combinației trans prezintă o rezonanță a protonilor-metil de forma unui dublet, în timp ce în spectrul combinației cu configurație cis- β în regiunea de rezonanță a protonilor metil, apar nu mai puțin de șapte vîrfuri. În general, nu este posibil de a prevedea numărul exact al acestor vîrfuri. (Spectrul clorhidratului ligandului liber arată o rezonanță a protonilor metil de forma unui dublet.)

Determinînd constantele de cuplare spin-spin Pt—P, pentru o serie de combinații complexe plan-pătrate ale platinei bivalente cu formula generală $[(R_3P)_2PtX_2]$, Pidcock și colaboratori [32] folosesc valorile acestor constante pentru atribuirea configurației combinațiilor respective.

În cazurile în care, pentru aceeași combinație, sînt disponibile atît modificarea cis cît și modificarea trans, constanta de cuplare J_{Pt-P} (scindare datorită Pt^{195} , cu spin 1/2) poate fi folosită pentru a distinge cele două configurații, deoarece în combinația cis această constantă are o valoare mai mare.

Astfel, de exemplu, pentru combinația cis— $[(n-Bu_3P)_2PtCl_2]$, J_{Pt-P} are o valoare 3,62 c/s, în timp ce pentru modificarea trans corespunzătoare, aceasta este 2,46 c/s.

Diferența observată în valorile constantelor de cuplare J_{Pt-P} , pentru cele două modificări cis-trans a fost atribuită efectului legăturii $d_{\pi}-d_{\pi}$ Pt—P. În combinația cu configurația trans, cei doi atomi de fosfor (considerați a fi localizați pe axa x a moleculei) pot folosi pentru formarea legăturii π numai orbitalele d_{xz} și d_{xy} în timp ce în combinația cu configurația cis sînt disponibile pentru formarea legăturii π orbitalele d_{xy} , d_{xz} și d_{yz} . Datorită acestui fapt legătura metal-ligand este mai puternică în combinația cu configurația cis, decît în combinația corespunzătoare trans, ceea ce determină o valoare mai mare a constantei de cuplare J_{Pt-P} , pentru prima modificare. Cea mai mare diferență se obține pentru combinațiile în care liganzii anionici X au o capacitate redusă de a forma legături π , cum este cazul pentru clor.

Spectre Mössbauer

Stabilirea unei relații între simetria locală a unei combinații complexe și parametrii spectrali Mössbauer s-a dovedit a fi foarte utilă în atribuirea configurației unor combinații complexe care prezintă izomerie cis-trans.

Spectrul Mössbauer este determinat de tranziții nucleare rezultate în urma absorbției razelor γ . Deoarece condițiile pentru absorbție depind de densitatea electronică în jurul nucleului, iar numărul maximelor obținute depinde de simetria compusului considerat, spectroscopia Mössbauer poate procura informații structurale foarte prețioase.

Există diverse tipuri de interacții ale nucleelor cu vecinătatea lor chimică, care pot determina variații mici în energia necesară pentru absorbție. Dintre acestea, importante pentru rezolvarea unor probleme structurale de tipul celor ridicate de combinațiile complexe, izomeri geometrici sînt: deplasarea liniei de rezonanță determinată de modificări în înconjurarea electronică, cunoscută ca deplasare izomeră (δ) și interacțiile de cvadrupol, care determină al doilea parametru Mössbauer, și anume scindarea de cvadrupol.

Modificarea înconjurării chimice determină variații în interacția densității electronice cu sarcina nucleară pozitivă, care la rîndul ei afectează energiile relative ale stărilor nucleare fundamentală și excitată. În funcție de modificarea relativă a acestor energii vor fi necesare energii diferite pentru a produce tranziția, ceea ce determină deplasarea izomeră a liniilor spectrale.

Astfel, de exemplu, deoarece combinația $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$, conține fier în două înconjurări chimice diferite, reprezentate prin Fe^{III} și cationul Fe^{3+} , pentru a realiza tranziții în cele două nuclee de fier, sînt necesare două raze δ de energii diferite.

Dacă configurația nucleară fundamentală sau excitată posedă un moment de cvadrupol, nivelele de energie în starea respectivă vor fi scindate într-o măsură care depinde de mărimea momentului de cvadrupol și de gradientul de cîmp. Originea acestui gradient de cîmp poate fi: neechivalența liganzilor sau distribuția nesimetrică a electronilor în orbitalele $3d$. Scindarea de cvadrupol reflectă gradul de distorsiune al cîmpului electric din jurul nucleului.

Astfel, de exemplu, pentru starea fundamentală a Fe^{57} , I are o valoare de $1/2$, iar pentru prima stare excitată I are valoarea $3/2$. Cînd nu există nici un gradient de cîmp, nivelele excitate sînt degenerate. În prezența unui gradient de cîmp însă acest nivel este scindat. Cu alte cuvinte, într-un cîmp de simetrie sferică, starea excitată nu este scindată, în prezența unui gradient de cîmp, determinat de distribuția nesimetrică a electronilor într-o combinație dată, scindarea va avea loc. Aceste situații sînt reprezentate schematic în figura 18.

Cele două tranziții posibile corespunzătoare cazului (b) determină apariția unui dublet în spectrul Mössbauer, al combinației respective.

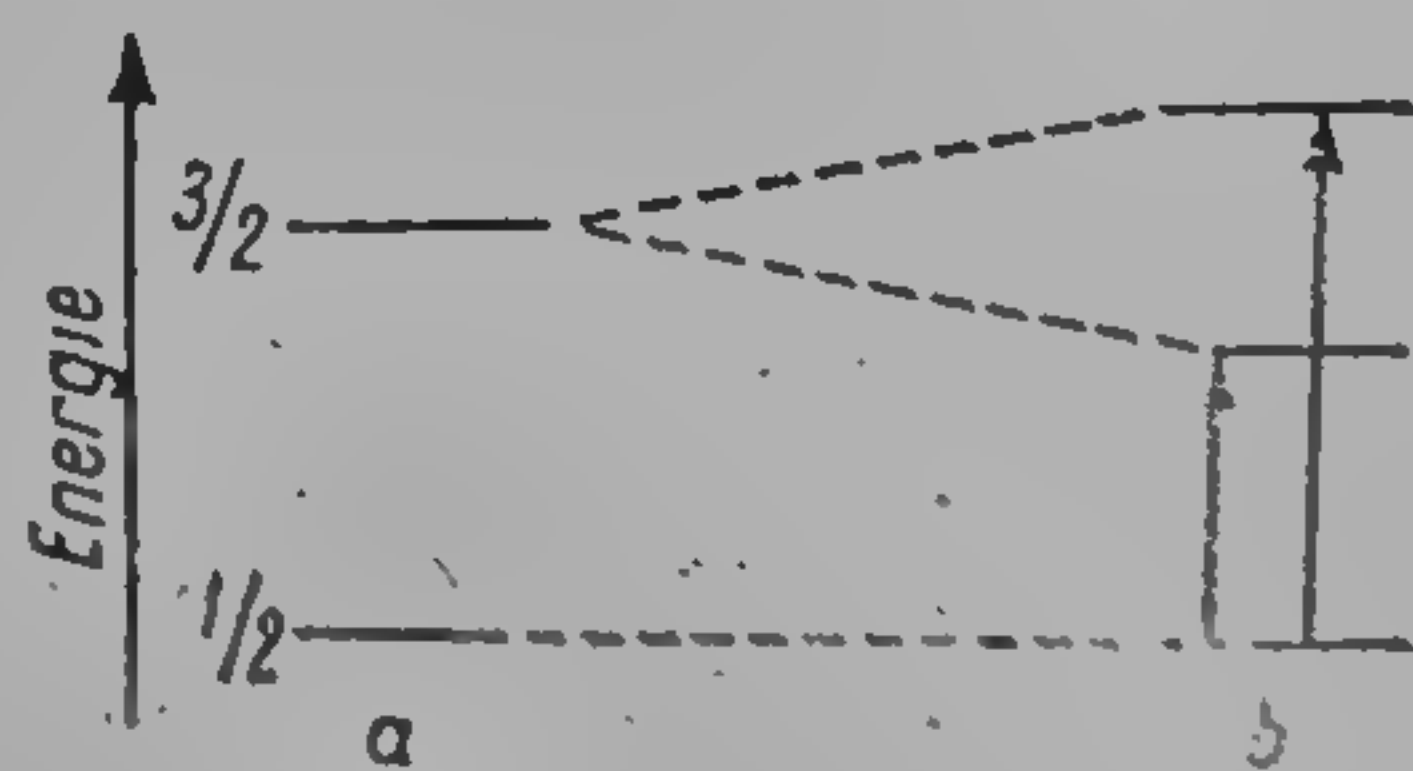


Fig. 18. Nivelele de energie nucleară pentru starea fundamentală și prima stare excitată a unui nucleu de Fe^{57} . (a) gradient de cîmp zero; (b) gradient de cîmp apreciabil.

Pentru combinațiile complexe ale fierului, de tip spin-înalt, în care toți șase liganzi sînt echivalenți, se poate prevedea un cîmp electric sferic la nucleu pentru ionul $\text{Fe}^{3+}(d^5)$, dar nu pentru ionul $\text{Fe}^{2+}(d^6)$. În cazul configurației d^5 , fiecare orbitală d conține un electron, ceea ce determină o distribuție de sarcină sferică, în timp ce în cazul configurației d^6 , spin-înalt distribuția de sarcină este asimetrică. Datorită gradientelor de cîmp la nucleu, generate de această distribuție de sarcină, în spectrul Mössbauer al combinațiilor complexe ale fierului bivalent, de tip spin-înalt, este posibilă apariția unei scindări de cvadrupol, în timp ce în combinațiile fierului trivalent de tip spin-înalt, nu apare această scindare.

Pentru combinațiile de tip spin împerecheat, situația este inversă, se prevede o scindare de cvadrupol pentru combinațiile fierului trivalent, cu configurația t_{2g}^5 , dar nu se prevede această scindare pentru combinațiile fierului bivalent cu configurația t_{2g}^6 . Această prevedere este confirmată experimental de spectrele ionilor fero-și fericianurilor.

Cu toate acestea, pentru cazul în care fierul bivalent se găsește în cîmpul puternic a șase liganzi neechivalenți se prevede o scindare de cvadrupol.

În scopul de a examina mărimea scindării de cvadrupol ΔE , în combinații complexe în care derivațiile de la simetria electrică regulată este mică și de a vedea dacă există o relație între ΔE și simetria locală în jurul ionului de fier bivalent, Berrett și Fitzsimmons [33] au determinat spectrele Mössbauer pentru o serie de combinații complexe diamagnetice ale fierului bivalent.

Scindările de cvadrupol observate au fost explicate într-o primă aproximație, în termenii neechivalenți liganzilor.

Rezultatele măsurărilor Mössbauer efectuate asupra acestei serii de combinații complexe sînt trecute în tabela 14.

Tabela 14

Parametrii Mössbauer pentru unele combinații complexe ale fierului (II)

	$E(\text{mm/s}^{-1})$	$\delta(\text{mm/s}^{-1})$
1. $[\text{Fe}(\text{CNMe})_6](\text{HSO}_4)_2$	0,00	-0,02
2. $\text{cis-}[\text{Fe}(\text{CNMe})_4(\text{CN})_2]$	0,24	0,00
3. $\text{trans-}[\text{Fe}(\text{CNMe})_4(\text{CN})_2]$	0,44	0,00
4. $[\text{Fe}(\text{CNEt})_6](\text{ClO}_4)_2$	0,00	0,00
5. $[\text{Fe}(\text{CN})(\text{CNEt})_5](\text{ClO}_4)$	0,17	+0,04
6. $\text{cis-}[\text{Fe}(\text{CNEt})_4(\text{CN})_2]$	0,29	+0,05
7. $\text{trans-}[\text{Fe}(\text{CNEt})_4(\text{CN})_2]$	0,59	+0,05
8. $[\text{Fe}(\text{CNCH}_2\text{Ph})_6](\text{ClO}_4)_2$	0,00	-0,04
9. $[\text{Fe}(\text{CN})(\text{CNCH}_2\text{Ph})_5]\text{ClO}_4$	0,28	-0,02
10. $\text{trans-}[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CNCH}_2\text{Ph})_4]$	0,56	-0,01
11. $\text{cis-}[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2]$	0,58	+0,27
12. „trans“ $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2]$	0,60	+0,33

Pe baza unui calcul simplu se prevede pentru scindarea de cvadrupol $\text{trans}:\text{cis}$, un raport de 2:1. Datele din tabela de mai sus, referitoare la combina-

țiile complexe indicate prin numerele 2,3 și 6,7 arată că în limitele erorii experimentale raportul valorilor pentru scindarea de cvadrupol este cel prevăzut.

Configurațiile geometrice ale combinațiilor indicate în tabelă prin numerele 11 și 12 au fost atribuite pe baza spectrelor lor IR.

Faptul că parametrii Mössbauer, obținuți pentru aceste combinații sînt egali în limita erorilor experimentale, conduce la concluzia că diferențele observate în spectrele lor IR sînt generate de alte cauze decît izomeria cis-trans.

În această clasă de combinații, δ depinde într-o mare măsură de gradul de delocalizare al electronilor t_{2g} în orbitalele vacante ale liganzilor. Pentru cele două perechi de izomeri cis-trans se constată că δ are aceeași valoare pentru ambele configurații, ceea ce indică același grad de legătură π în ambele modifi cații. Această comportare trebuie să fie consecința unei tendințe foarte asemănătoare a celor doi liganzi CNR și CN de a forma legături π .

Metoda refractometrică

Aplicarea metodei refractometrice la studiul combinațiilor complexe a fost, în general, limitată de dificultatea întîmpinată la calcularea refracției acestor combinații după schema aditivă.

Datorită acestui fapt numai după introducerea de către M.M. Iașin în 1944 a noțiunii de refracție de coordinație, refractometria a devenit o metodă utilă în rezolvarea unor probleme structurale ale acestor combinații.

După Iașin, refracția moleculară (sau ionică) a unei combinații complexe poate fi reprezentată ca suma refracțiilor de coordinație. Astfel:

$$R_{\left[\begin{smallmatrix} X & Y \\ X & M & Y \end{smallmatrix}\right]} = 2 R_{X-M-Y}$$

iar pentru izomerul trans corespunzător se poate scrie:

$$R_{\left[\begin{smallmatrix} X & Y \\ Y & M & X \end{smallmatrix}\right]} = R_{X-M-X} + R_{Y-M-Y}$$

Refracțiile de coordinație R_{X-M-X} și R_{Y-M-Y} pot fi calculate din refracțiile combinațiilor: $[MX_4]$ și $[MY_4]$:

Astfel:

$$R_{X-M-X} = 1/2 R_{\left[\begin{smallmatrix} X & X \\ X & M & X \end{smallmatrix}\right]}$$

și

$$R_{Y-M-Y} = 1/2 R_{\left[\begin{smallmatrix} Y & Y \\ Y & M & Y \end{smallmatrix}\right]}$$

Importanța refracțiilor de coordinație — de exemplu a refracției R_{X-M-Y} — constă în faptul că aceasta nu reprezintă simplu suma refracțiilor de legătură R_{X-M} și R_{M-Y} , ci include efectul interacției reciproce între liganzi, a cărei contribuție este, în general, foarte dificil de apreciat.

Datorită acestui fapt, folosirea refracțiilor de coordinație permite aplicarea schemei aditive la determinarea refracției moleculare a combinațiilor complexe.

Pornind de la această constatare Bokii și Bațanov folosesc metoda refractometrică pentru atribuirea configurației izomerilor geometrici ai combinațiilor complexe.

Principiul metodei constă în compararea refracției moleculare, determinată experimental cu refracția calculată pentru diferitele configurații posibile ale combinației considerate.

Pentru calcularea refracțiilor moleculare corespunzătoare izomerilor unei combinații complexe se folosesc tabele cu refracție de coordinație — întocmite pe baza cercetării unui număr mare de combinații complexe cu structură cunoscută.

Astfel, de exemplu: valoarea determinată experimental pentru refracția moleculară a combinației $K_2[Pt(NO_2)_3Cl_3]$ este $R=60.17$.

În ipoteza unei configurații cis, calculul conduce la:

$$R_{K_2[Pt(NO_2)_3Cl_3]} = 3 R_{NO_2-Pt-Cl} + 2 R_{K^+} = 3 \cdot 18,50 + 2 \cdot 2,25 = 60$$

iar pentru configurația trans se obține:

$$\begin{aligned} R_{K_2[Pt(NO_2)_3Cl_3]} &= R_{Cl-Pt-Cl} + R_{NO_2-Pt-NO_2} + R_{NO_2-Pt-Cl} + 2R_{K^+} = \\ &= 16,90 + 19,16 + 18,50 + 2 \cdot 2,25 = 59,06. \end{aligned}$$

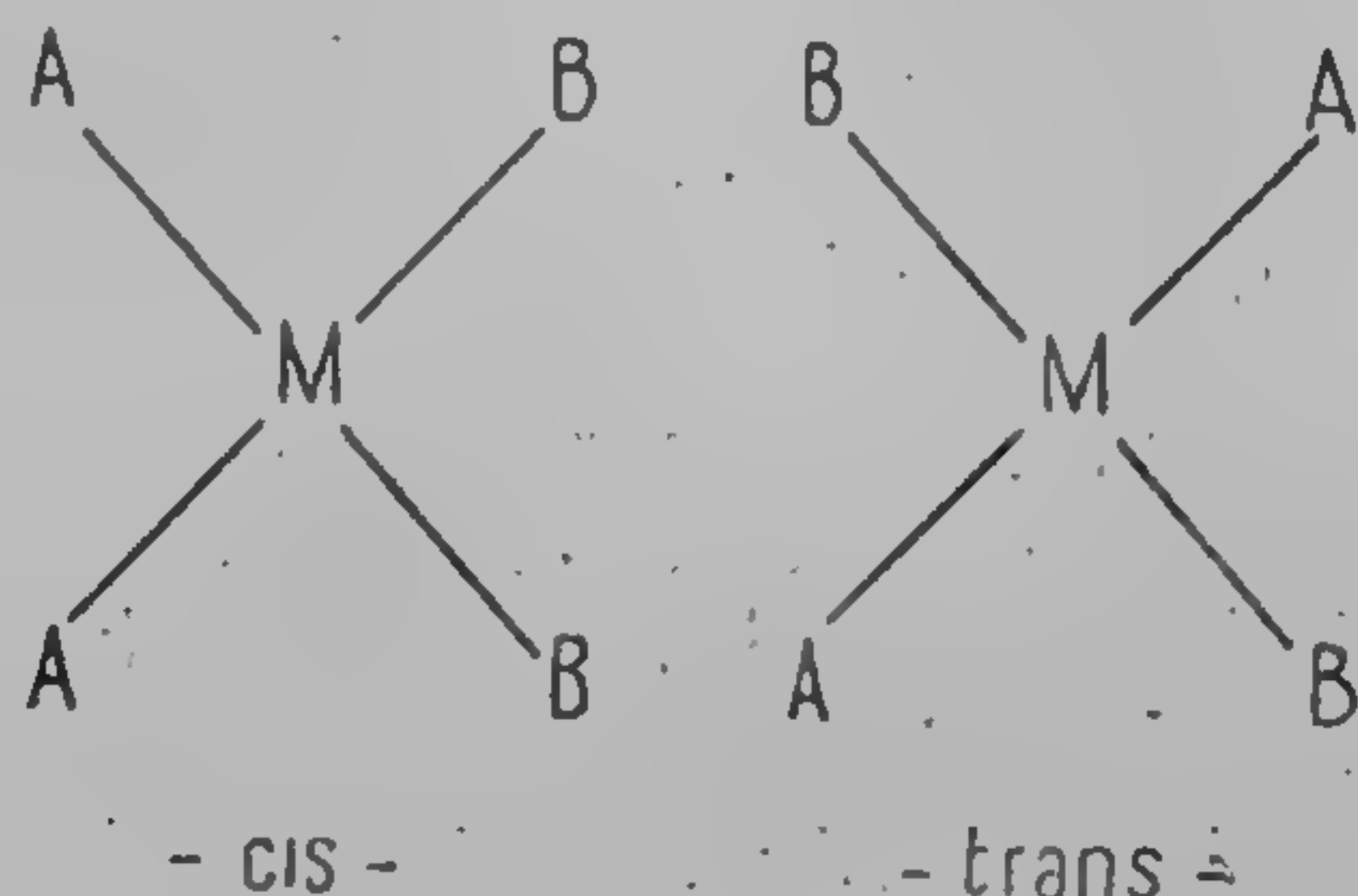
Compararea valorilor calculate cu cea determinată experimental conduce la atribuirea configurației cis combinației considerate.

Metode electrice

O altă serie de metode folosite pentru atribuirea configurației izomerilor geometrici ai combinațiilor complexe se bazează pe proprietățile electrice ale acestora.

Formarea unei combinații complexe între atomi de electronegativități diferite conduce la o distribuție inegală de sarcini. În funcție de geometria realizată, molecula formată poate să fie polară sau nepolară. Astfel, de exemplu, modificările geometrice ale unei combinații complexe plan-pătrate de forma generală $[MA_2B_2]$ se vor comporta diferit din acest punct de vedere, și anume izomerul cis se comportă ca o moleculă polară, în timp ce izomerul trans simetric este, în general, nepolar. Același lucru e valabil și

pentru combinațiile de tipul $[MA_4B_2]$ pentru care izomerul trans va avea un moment de dipol zero, în timp ce momentul de dipol al modifațiilor cis trebuie să fie diferit de zero.



Datorită acestui fapt, determinarea momentelor de dipol, pentru combinațiile de tipurile indicate mai sus, se dovedește o metodă prețioasă în atribuirea configurației lor geometrice.

Pentru unele modifații trans ale combinațiilor complexe plan-pătrate de tipul general indicat mai sus se constată un moment de dipol diferit de zero, mult mai mic însă decât cel observat pentru modifația cis corespunzătoare. Aceasta se poate explica fie printr-o compensare incompletă a momentelor de dipol ale liganzilor — dacă configurația combinației se menține plană — fie printr-o abatere de la planaritate a acesteia. În ipoteza unei configurații plane, momentul de dipol al combinațiilor trans va fi egal cu zero, dacă liganzii sînt monoatomici, sau sînt grupe de atomi, ale căror momente rezultante se găsesc într-un singur plan.

Aplicarea pe scară largă a acestei metode este limitată de solubilitatea redusă a celor mai multe combinații complexe în dizolvanții organici nepolari, indicați pentru astfel de măsurători.

Această metodă a fost aplicată mai ales la combinațiile plan-pătrate ale platinei și paladiului bivalent. Iensen a determinat momentele de dipol ale unei serii de combinații ale platinei de forma generală $[PtA_2X_2]$. Rezultatele obținute arată că izomerii cis sînt caracterizați prin momente de dipol mari. Izomerii trans, care conțin ca liganzi neutri fosfine simetric substituite, au momente de dipol nule, în timp ce combinațiile trans conținînd dialchilsulfuri au momente de dipol diferite de zero, mult mai mici însă decât acelea ale izomerilor cis corespunzători.

Iensen atribuie această comportare unei compensări incomplete a momentelor de dipol în combinația cu configurație trans, determinată de particularitățile structurale ale liganzilor.

Solubilitatea redusă a majorității combinațiilor complexe octaedrice în solvenți neapoși limitează aplicarea acestei metode la atribuirea configurației lor geometrice.

În scopul atribuirii configurației izomerilor geometrici ai combinațiilor complexe a fost de asemenea folosită comportarea lor polarografică.

Astfel, Holtzclaw stabilește o corelație între structura și primul potențial de semiundă al unor astfel de combinații, și anume: modificarea cis a combinațiilor de cobalt de forma generală $[Coa_4b_2]$, care conțin doi liganzi negativi, de exemplu $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]X$ prezintă un potențial de semiundă mult mai pozitiv decât modificarea trans corespunzătoare. Dacă combinația conține numai un radical negativ ca, de exemplu $[Co en_2(NH_3)NO_2]Br_2$ sau nici unul ca $[Co en_2(NH_3)_2]Cl_3$, nu se mai constată această diferență în comportare.

Holtzclaw atribuie ușurința mai mare de reducere a izomerului cis pe de o parte structurii nesimetrice a acestuia, care determină orientarea în câmpul din jurul electrodului, iar pe de altă parte stabilității termodinamice mai mari a izomerului trans față de aceea a izomerului cis corespunzător.

Pentru unele combinații ale platinei bivalente de forma generală $[Pt a_2b_2]^{2+}$, conținând liganzi neutri, s-a observat că modificarea cis are un potențial de semiundă mai negativ decât modificarea trans corespunzătoare. Această comportare a fost atribuită instabilității termodinamice mai mari a izomerului trans în comparație cu aceea a izomerului cis corespunzător.

- [1] Essen, L. N. și Gelman, A. D. *Proc. Acad. Sc. U.R.S.S.* (1956), 651.
- [2] Cooke, D. W. *Inorg. Chem.*, 5, 1141, (1966).
- [3] Legg, J. I. și Cooke, D. W. *Inorg. Chem.*, 5, 594, (1966).
- [4] Basolo, F. *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 2634, (1948).
- [5] Sargerson, A. M. și Searle, G. H. *Inorg. Chem.*, 6, 787, (1967).
- [6] Hamieton, H. G. și Alexander, M. D. *Inorg. Chem.*, 5, 2060, (1966).
- [7] House, D. A. și Garner, C. S. *Inorg. Chem.*, 5, 2097, (1966); 6, 272, (1967).
- [8] Chatt, J. și Hart, F. A. *J. Chem. Soc.*, (1960), 2807.
- [9] King, E. L. și Walters, R. R. *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 4471, (1952).
- [10] Kauffman, G. B. *Inorg. Chem.*, 1, 544, (1962).
- [11] Kauffman, G. B. și Benson, B. W. *Inorg. Chem.*, 6, 411, (1967).
- [12] Basolo, F., Ballhausen, C. J. și Bjerrum, J. *Acta. Chem. Scand.*, 9, 810, (1955).
- [13] Chan, S. C. și Poon, C. K. *J. Chem. Soc.*, (1966), 147.
- [14] Faust, J. P. și Quagliano, J. V. *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 5346, (1954).
- [15] Murgulescu, I. G., Sahini, V. și Bolfa, L. *Studii și cercetări de chimie*, 4, 585, (1961).
- [16] Sahini, V. și Simon, Z. *Studii și cercetări chim. Acad. R.P.R.*, 4, 663, (1961).
- [17] Oncescu, T. și Sahini, V. *Studii și cercetări chim.*, 4, 663, (1961).
- [18] Spacu, P. și Lepădatu, C. *Ann. Chim.*, 54, 275, (1964).
- [19] Merritt, P. E. și Wiberley, S. E. *J. Phys. Chim.*, 59, 55, (1955).
- [20] Morris, M. L. și Busch, D. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 1521, (1960).
- [21] Chamberlain, M. M. și Bailar, J. C. *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 6421, (1959).
- [22] Baldwin, M. E. *J. Chem. Soc.*, (1960), 4369.
- [23] Broomhead, J. și Kone, J. A. P. *J. Chem. Soc.*, (1965), 546.

- [24] Chatt, J., Coffey, R. S. și Shaw, B. L. *J. Chem. Soc.*, (1965), 7391.
[25] Buckingham, D. A. și Jones, J. *Inorg. Chem.*, 4, 1387, (1965).
[26] House, D. A. și Garner, C. S. *J. Chem. Soc.*, (1966), 2156.
[27] Fay, R. C. și Piper, T. S. *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 2303, (1962); 85, 500, (1963).
[28] Chakravorty, A. și Holm, R. N. *Inorg. Chem.*, 3, 3122, 1521, (1964).
Chakravorty, A. și Kolia, K. C. *Inorg. Chem.*, 6, 690, (1967).
[29] Denning, R. G. și Piper, T. S. *Inorg. Chem.*, 6, 1056, (1966).
[30] Jenkins, J. M. și Shaw, B. L. *Proc. Chem. Soc.*, 1963, 279; *J. Chem. Soc.*, (1966), 770; (1966), 1787.
[31] Asperger, R. G. și Chin Fan Lu. *Inorg. Chem.*, 4, 1393, (1965).
[32] Pidcock, A., Richard, R. E. și Venanzi L. M. *Proc. Chem. Soc.*, (1962), 148.
[33] Berrett, R. R. și Fitzsimmons, B. W. F. *J. Chem. Soc.*, (1967), 525

3. IZOMERIA OPTICĂ

a. INTRODUCERE

Proprietatea substanțelor de a roti planul luminii polarizate a fost descoperită de Arago încă din 1811 la plăci de cuarț cristalin. Ulterior s-a constatat că această proprietate se întâlnește nu numai la cristalele de cuarț, ci și la alte substanțe cristaline (de exemplu: NaClO_3 sau $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Pentru toate aceste substanțe, proprietatea de a roti planul luminii polarizate este o caracteristică a stării cristaline. Prin dizolvare sau topire — condiții în care rețeaua cristalină se distruge — substanțele respective pierd activitatea lor optică.

Din această comportare se poate conchide că în aceste cazuri activitatea optică este determinată de modul de aranjare al unităților structurale în rețeaua cristalină a substanțelor respective.

Mai târziu, Biot a observat că acest fenomen nu este limitat numai la substanțele cristaline, ci proprietatea de a roti planul luminii polarizate, se întâlnește și la soluțiile unor produși naturali. Studiind acest fenomen, Biot stabilește că unghiul de rotație variază liniar cu lungimea stratului de soluție prin care trece raza de lumină ca și cu concentrația produsului activ. Biot introduce astfel definiția modernă a puterii rotatorii specifice $[\alpha]$, pe care o consideră o proprietate constantă a unei molecule optic active. Mai mult încă, el a arătat că unghiul de rotație variază cu lungimea de undă.

Pentru substanțele care prezintă activitate optică și în stare dizolvată, această proprietate trebuie să fie corelată cu particularitățile structurale ale moleculelor însăși.

O contribuție deosebit de importantă în acest domeniu o constituie rezolvarea de către Pasteur a tartraților racemici. Prin aceasta, pe lângă faptul

că a indicat posibilitatea de separare a racemaților în enantiomeri activi — lucru foarte important pentru sinteza organică — Pasteur a interpretat hemiedria observată la cristale și a asociat asimetria lor macroscopică cu asimetria moleculei însăși. Încercînd că coreleze activitatea optică a substanțelor cu o proprietate a moleculelor sau ionilor acestora, Pasteur a enunțat ipoteza, după care condiția principală pentru apariția activității optice la o combinație chimică, care își menține această proprietate și în stare dizolvată este asimetria structurală a moleculei.

Prin asimetrie moleculară, drept condiție pentru apariția activității optice, se înțelege după Pasteur, lipsa centrului și a planurilor de simetrie. Prezența axelor de simetrie este, în general, compatibilă cu activitatea optică. Pentru astfel de cazuri termenul de disimetrie ar fi mult mai potrivit decît cel de asimetrie.

Aplicînd acest principiu la combinațiile complexe cu număr de coordinație șase, Werner a reușit, pe baza modelului său octaedric, să prevadă la anumite combinații bine definite, proprietatea de a roti planul luminii polarizate adică, fenomenul de activitate optică.

Moleculele sau ionii complecși, a căror configurație în întregime posedă numai simetrie axială, pot exista în forme înrudite între ele, ca obiectul și imaginea lui în oglindă. Numărul combinațiilor care îndeplinesc această condiție este relativ mare, ceea ce explică faptul că multe combinații complexe sînt optic active.

În aceste cazuri nu există deci „un atom asimetric” în sensul teoriei lui Le Bel și Van't Hoff. După principiul indicat mai sus, o combinație care conține un atom asimetric, constituie numai un caz particular al combinațiilor care trebuie să prezinte activitate optică.

Astfel, de exemplu, între cele trei molecule de etilendiamină, coordonate la ionul metalic central în combinația $[\text{Co en}_3]\text{Br}_3$, dedublabilă în antipozii optici, nu există contrast chimic, activitatea optică fiind o consecință a dispoziției spațiale disimetrice a acestor liganzi identici. Cu toate acestea, atomul asimetric clasic poate fi regăsit, în atomul metalic central al unei combinații complexe cu structură tetraedrică de formă generală $[\text{M}(\text{ABCD})]$. Un alt atom metalic asimetric este atomul central de platină, în combinația $[\text{Pt py NH}_3\text{Cl Br J NO}_2]$, izolată sub formă de amestecuri racemice ale unora din izomerii geometrici posibili pentru această combinație.

Cei doi izomeri ai unei substanțe optic active au proprietatea de a roti planul luminii polarizate la dreapta sau la stînga în exact aceeași măsură. Din această cauză, izomerii respectivi se numesc izomeri optici și sînt indicați unul ca izomer dextro (*d*) și celălalt ca izomer levo (*l*); soluțiile conținînd cantități egale, din cei doi izomeri sînt optic inactive, datorită compensării totale a rotațiilor lor proprii.

Izomerii dextro și levo ai unei combinații date sînt numiți enantiomorfi sau enantiomeri, ceea ce înseamnă „forme opuse”. În general, ei au proprietăți chimice și fizice identice, diferind numai prin direcția în care rotesc planul luminii polarizate.

Este interesant de menționat că unii enantiomeri prezintă efecte fiziologice foarte diferite. Astfel *l*-nicotina care se găsește în mod natural în tutuu este mult mai toxică decât *d*-nicotina care se obține în laborator.

Datorită faptului că în reacțiile chimice cei doi enantiomeri se formează întodeauna în cantități egale, separarea celor două forme și obținerea lor în stare pură necesită — dată fiind asemănarea foarte mare a enantiomerilor — o tehnică specială numită dedublarea sau rezolvarea racemicului.

Din cele menționate reiese că sursa principală a activității optice în combinațiile complexe este asimetria moleculei însăși. Pe lângă această asimetrie, activitatea optică a unei combinații complexe poate fi datorită și unuia din liganzii prezenți în sfera de coordinare. În acest caz, asimetria poate fi indusă prin coordinare, un ligand optic inactiv în stare liberă devine optic activ prin coordinare, sau, ligandul este optic activ în stare liberă. Datorită acestui fapt în cele ce urmează, activitatea optică a combinațiilor complexe va fi discutată în funcție de originea ei, și anume atribuită:

- asimetriei moleculare,
- asimetriei atomului donor,
- ligandului optic activ.

b. ASIMETRIA MOLECULARĂ

Tipuri de combinații complexe
care prezintă activitate optică

Combinațiile complexe hexacoordinate octaedrice oferă multe exemple de izomeri optici. Dintre acestea cele mai numeroase și mai mult studiate sînt acelea care conțin liganzi bidentati și care aparțin următoarelor tipuri generale:



și în special primelor două (literele mari reprezintă atomii donori ai unui ligand bidentat, iar literele mici, liganzi monodentați).

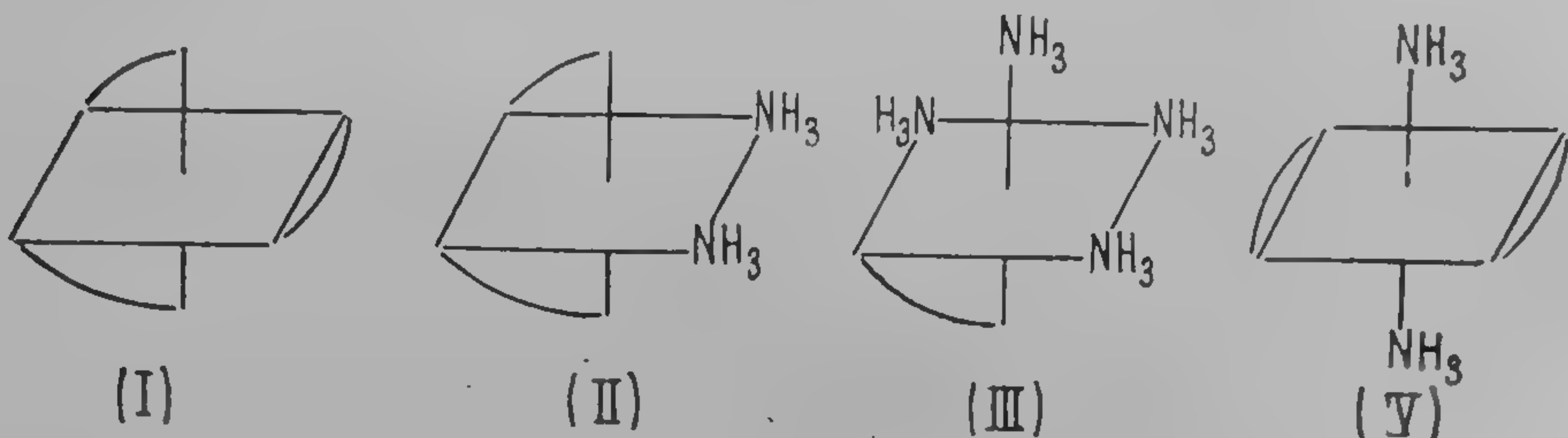
Pentru combinațiile de tipul general $[M(AA)_3]$, activitate optică a fost pusă în evidență la combinațiile care conțin ca ligand bidentat o diamină sau un anion ca radicalul acidului oxalic. Astfel, majoritatea combinațiilor conținînd ca ligand etilendiamina, de forma generală $[Men_3]^{n+}$, au fost dedublate în antipozii optici. Pe lângă acestea au fost de asemenea dedublate combinații conținînd ca ligand nentru fenantrolină și dipiridil ca, de exemplu: $[Os(phen)_3]^{2+(3+)}$, $[Cr(phen)_3]^{3+}$, $[Co(phen)_3]^{3+}$ [1], $[Os(dipy)_3]^{2+(3+)}$, care aparțin aceluiaș tip general.

Din categoria combinațiilor conținînd ca ligand un anion, pe lângă oxalato — combinații de forma generală $[M(C_2O_4)_3]^{n-}$, pot fi amintite și combinațiile conținînd anionul acetilacetonei de forma generală $[M(acac)_3]$

dintre care a fost dedublată în antipozi combinația $[\text{Si}(\text{acac})_3]^+$, ca și combinații conținând dimetilgloximă, de forma generală $[\text{M}(\text{DH})_3]$.

Ionul complex disimetric $[\text{Co en}_3]^{3+}$ are o axă de simetrie triplă și trei axe duble, dar nu are plan și centru de simetrie.

La înlocuirea unei molecule de etilendiamină cu două molecule de amoniac, care ocupă poziții cis, se pierde unele din aceste elemente de simetrie — anume axa triplă și două axe duble — dar ionul rămâne încă disimetric. Dacă a doua moleculă de etilendiamină este înlocuită cu două molecule de amoniac, se obține o combinație (III) care prezintă un plan de simetrie

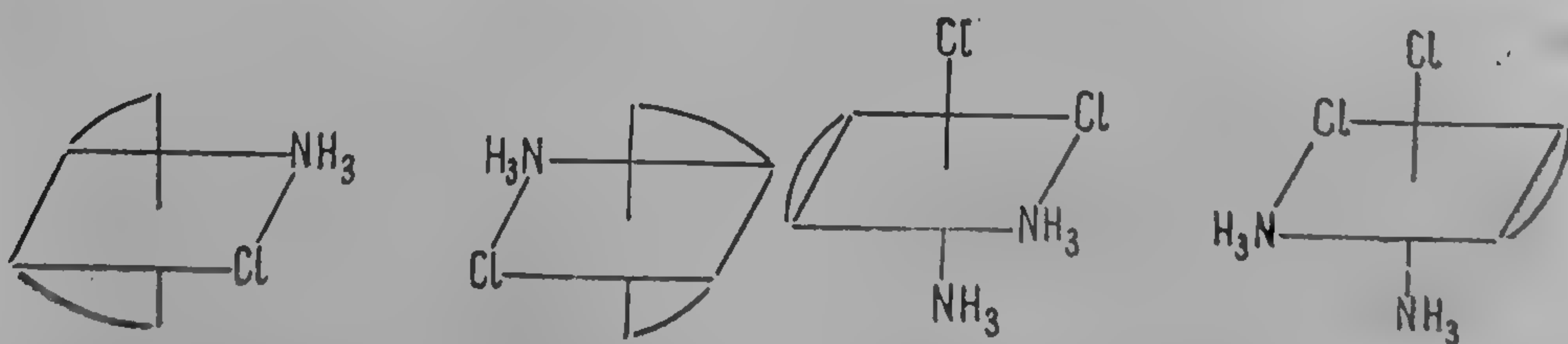


trie și în consecință este optic inactivă. Dacă cele două molecule de etilendiamină sînt situate în același plan — configurație trans (IV), combinația respectivă este de asemenea optic inactivă, datorită existenței unui plan de simetrie.

Combinația cis- $[\text{Co en}_2 \text{NH}_3 \text{Cl}] \text{X}_2$, care aparține tipului general $[\text{M}(\text{AA})_2 \text{ab}]$ reprezintă prima combinație complexă rezolvată de Werner în antipozi optici.

Cei doi enantiomeri ai modificaliiei cis, ai acestei combinații între care există același raport ca între obiect și imaginea lui în oglindă, pot fi reprezentate ca mai jos.

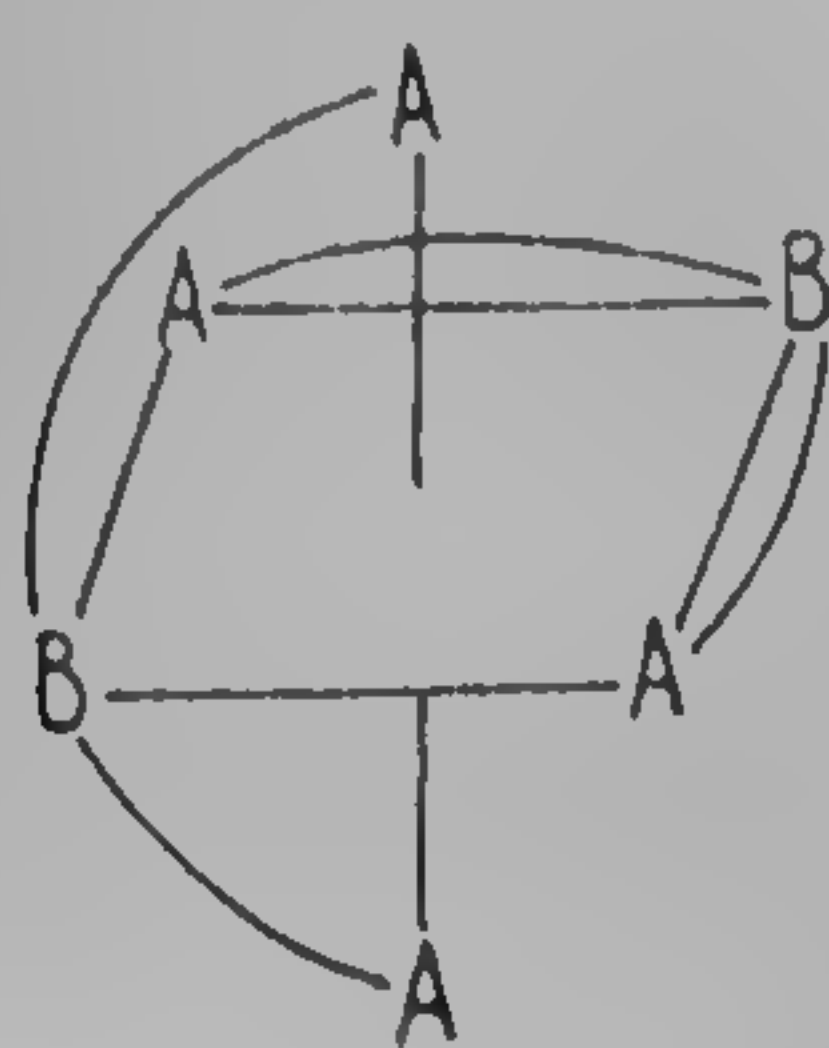
Scindarea în antipozi optici a acestei combinații a însemnat o confirmare strălucită a justei teoriei coordinației a lui Werner.



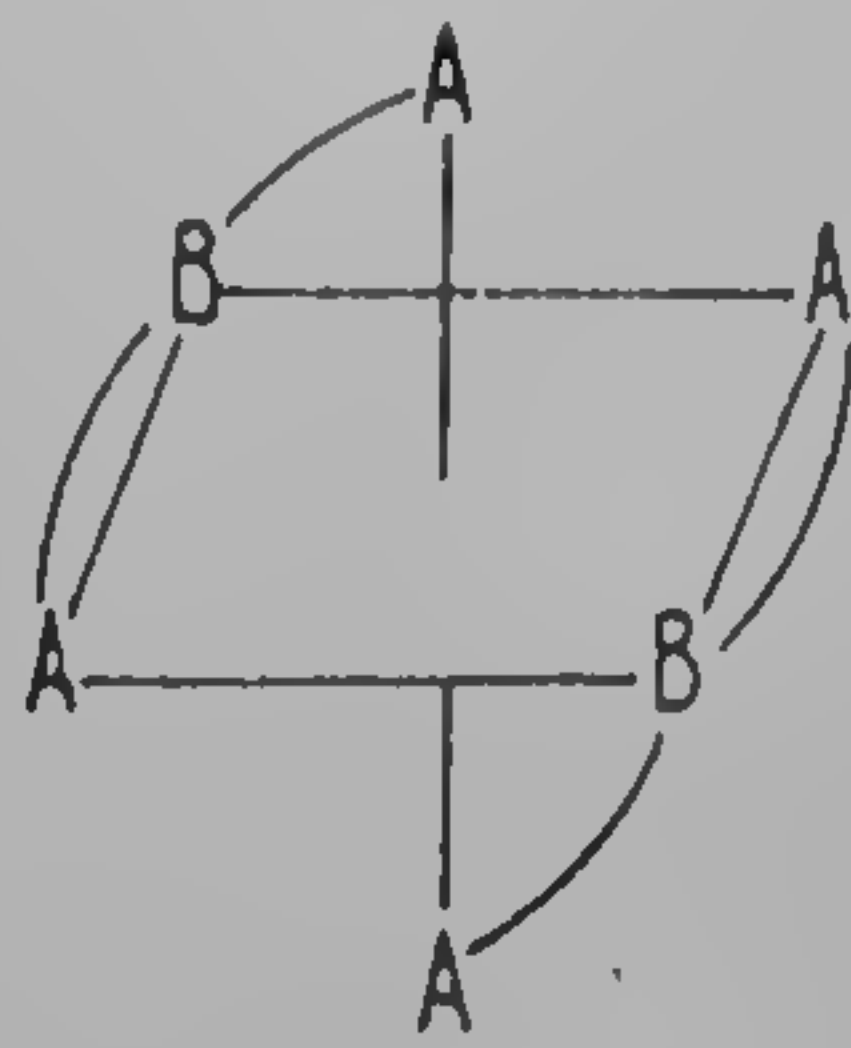
Dintre combinațiile aparținînd tipului general $[\text{M}(\text{AA})_2 \text{a}_2 \text{b}_2]$ poate fi menționată combinația $[\text{Co en Cl}_2 (\text{NH}_3)_2]^+$ și mai exact izomerul geometric cis-cis al acesteia, ai cărui enantiomeri sînt reprezentați schematic mai sus.

Altă categorie de combinații complexe, care pot prezenta activitate optică, sînt acelea care conțin liganzi polidentati.

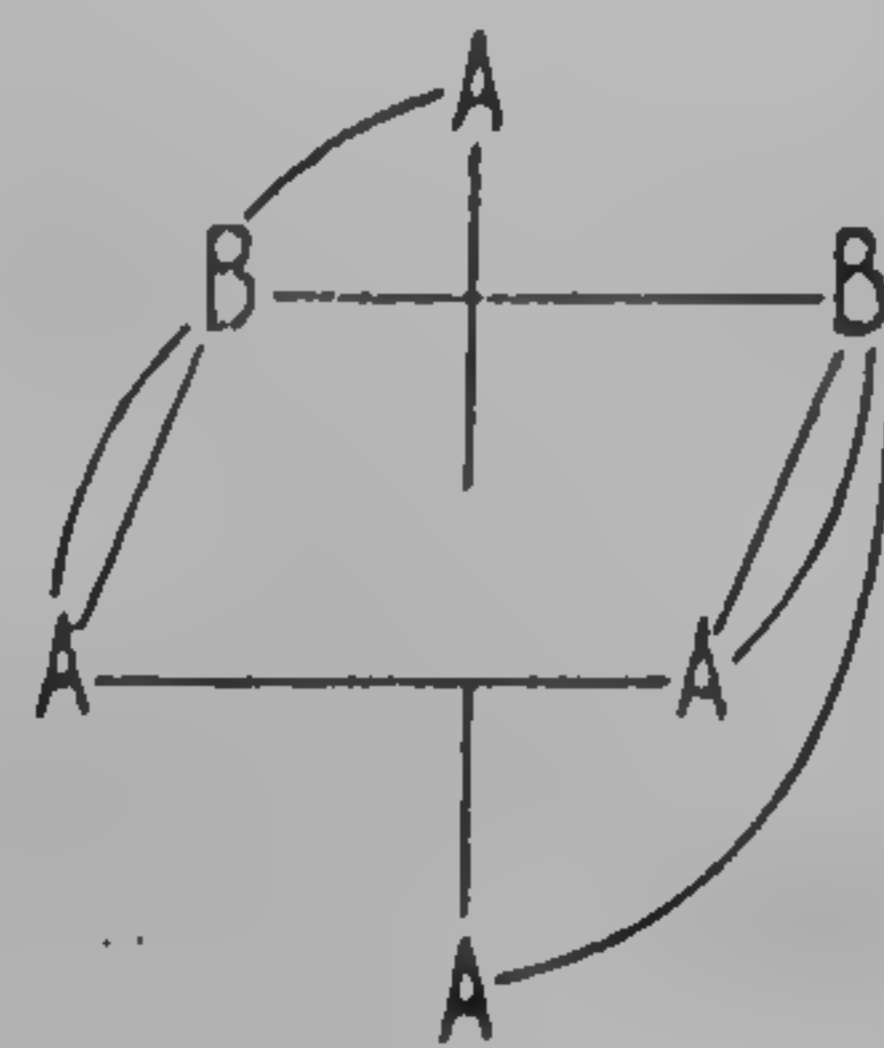
Pentru o combinație complexă care conține doi liganzi tridentati de forma generală $[M(\Lambda BA)_2]^{n+}$ (chiar dacă ligandul tridentat este simetric, atomul donor central nu este echivalent cu ceilalți doi), de exemplu $[Co(dien)_2]^{3+}$ (dien = dietilentriamină) sînt posibile, după cum se știe trei aranjamente spațiale, și anume:



(V)



(VI)

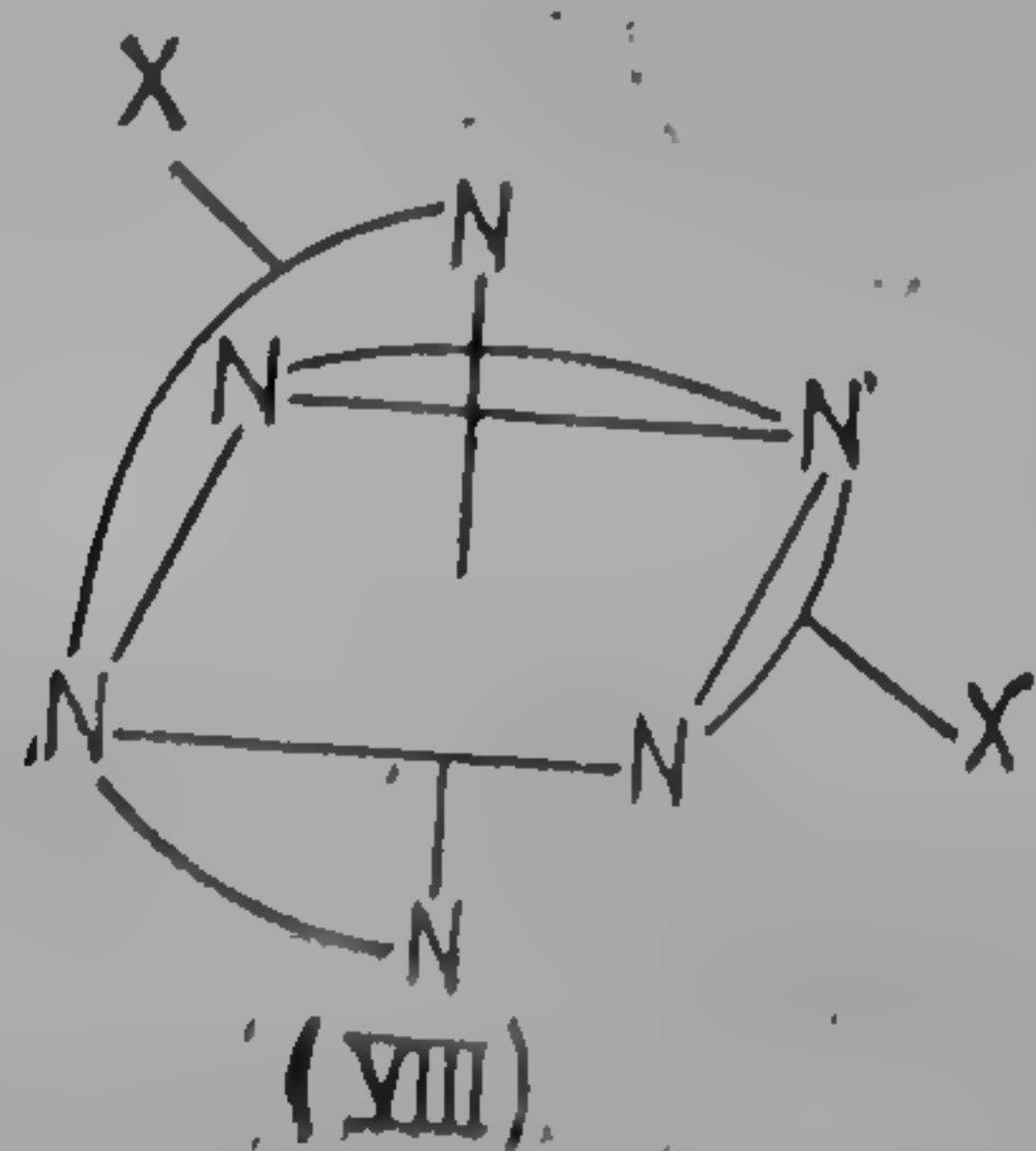


(VII)

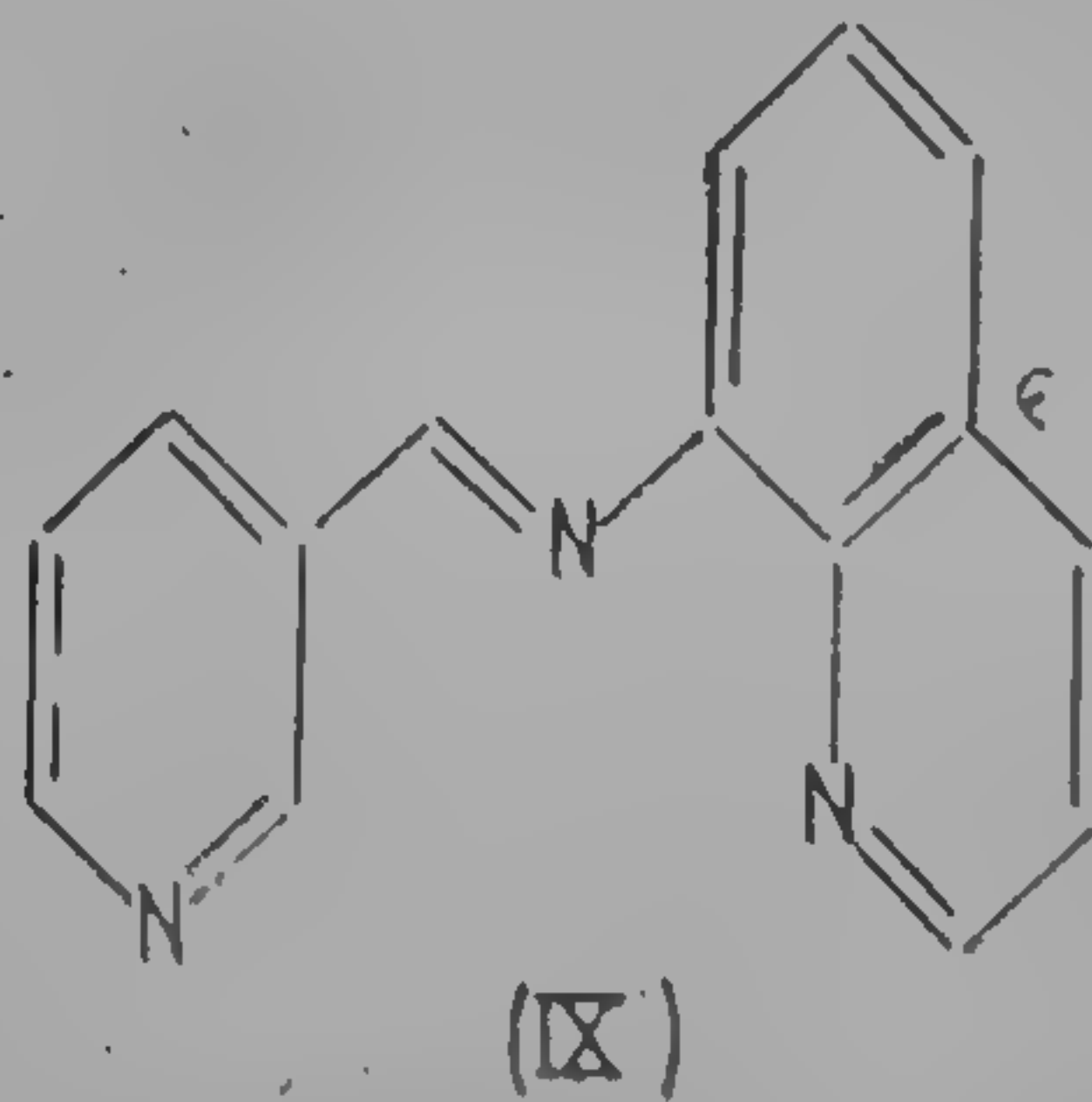
Dintre aceste configurații numai una, și anume aceea reprezentată schematic prin structura VII prezintă asimetria necesară activității optice. Cu toate acestea nu a fost realizată încă dedublarea unei astfel de combinații.

Încercări de a dedubla combinații complexe conținînd ca ligand tridentat tripiridilul ca, de exemplu, $[M(trpy)_2]^{2+}$ (unde $M = Ru$ și Ni) au rămas fără rezultat. Această comportare se poate explica prin faptul că în scopul de a menține coplanaritatea celor trei cicluri piridine, ligandul adoptă structura simetrică (V). Simetria unui aranjament, reprezentat prin această structură, ar putea fi distrusă prin introducerea unui substituent într-unul din ciclurile tripiridilului.

Astfel, substituția în poziția 4 sau 4' — structura reprezentată schematic prin (VIII) ar conduce la un aranjament compatibil cu activitatea optică. Acest lucru a fost confirmat de rezolvarea combinației de fier bivalent, conținînd ligandul analog 8 (α -piridilmetilenamino)—chinolina, cu structura IX.



(VIII)



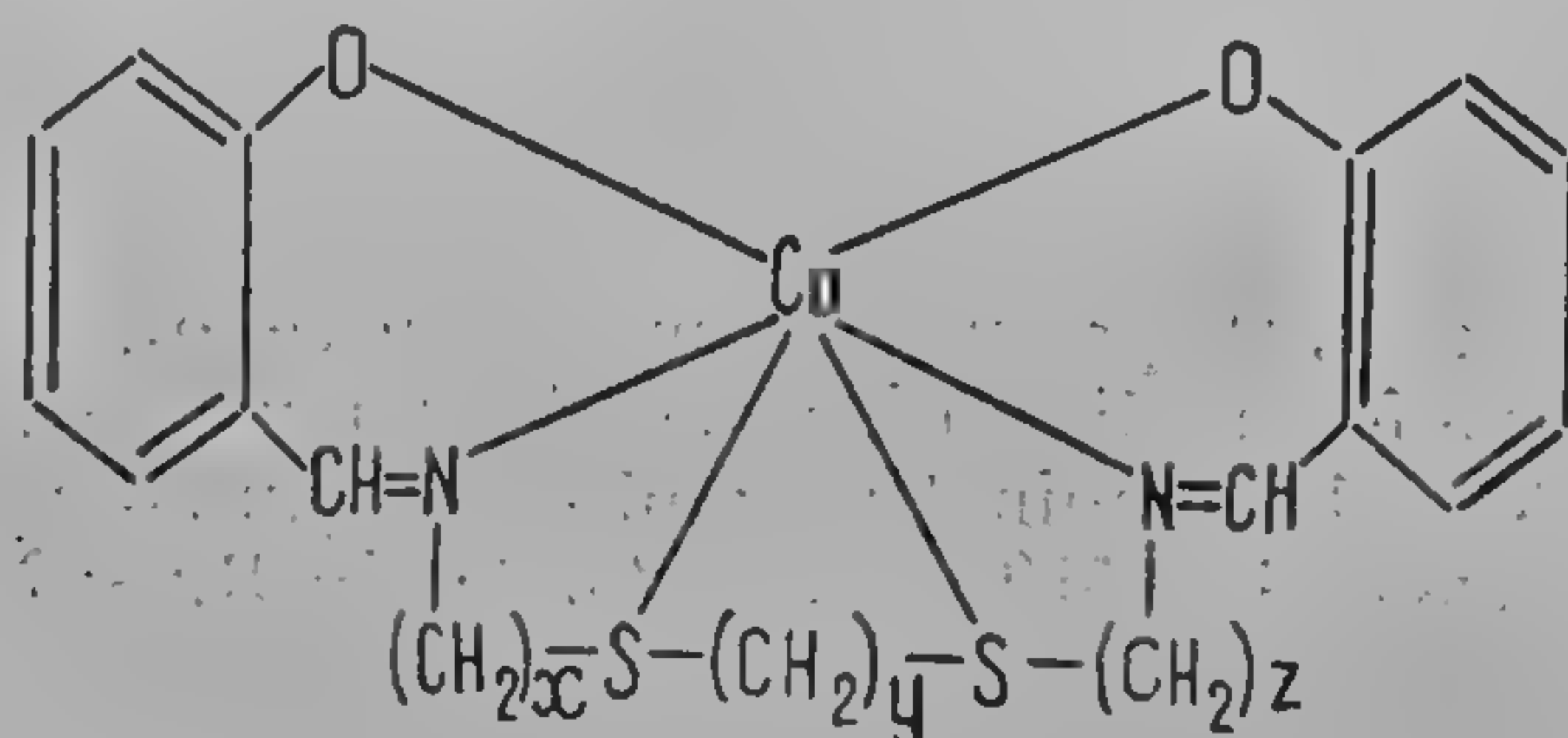
(IX)

Din cei trei izomeri geometrici posibili ai combinației $[Co(trien)Cl_2]$ care conține ligandul tetradentat, trietilentetramina doi, și anume izomerul

cis- α și izomerul cis- β , pot exista în forme optic active. Modificația corespunzătoare structurii trans este optic inactivă datorită planului de simetrie. Recent [2] au fost izolate toate aceste modificații ale cationului $[\text{Co trien Cl}_2]^+$ și ambele modificații cis au fost dedublate în enantiomeri.

După cum s-a menționat (v. Izomeria geometrică), House și Garner au izolat doi (α și β) din cei patru izomeri geometrici posibili ai combinației $[\text{Co tetren Cl}] \text{Zn Cl}_4$. Dintre aceștia modificația β a fost rezolvată în antipozii optici. Rezolvarea acestei modificații și nerezolvarea în aceleași condiții experimentale a modificației α a permis atribuirea structurilor probabile pentru aceste combinații. Cu toate acestea, nerezolvarea modificației α nu înseamnă în mod necesar că aceasta este optic inactivă.

Au fost de asemenea dedublate în antipozii optici, combinații complexe conținând liganzi hexadentați. Printre acestea trebuie amintite combinațiile de cobalt trivalent de forma:

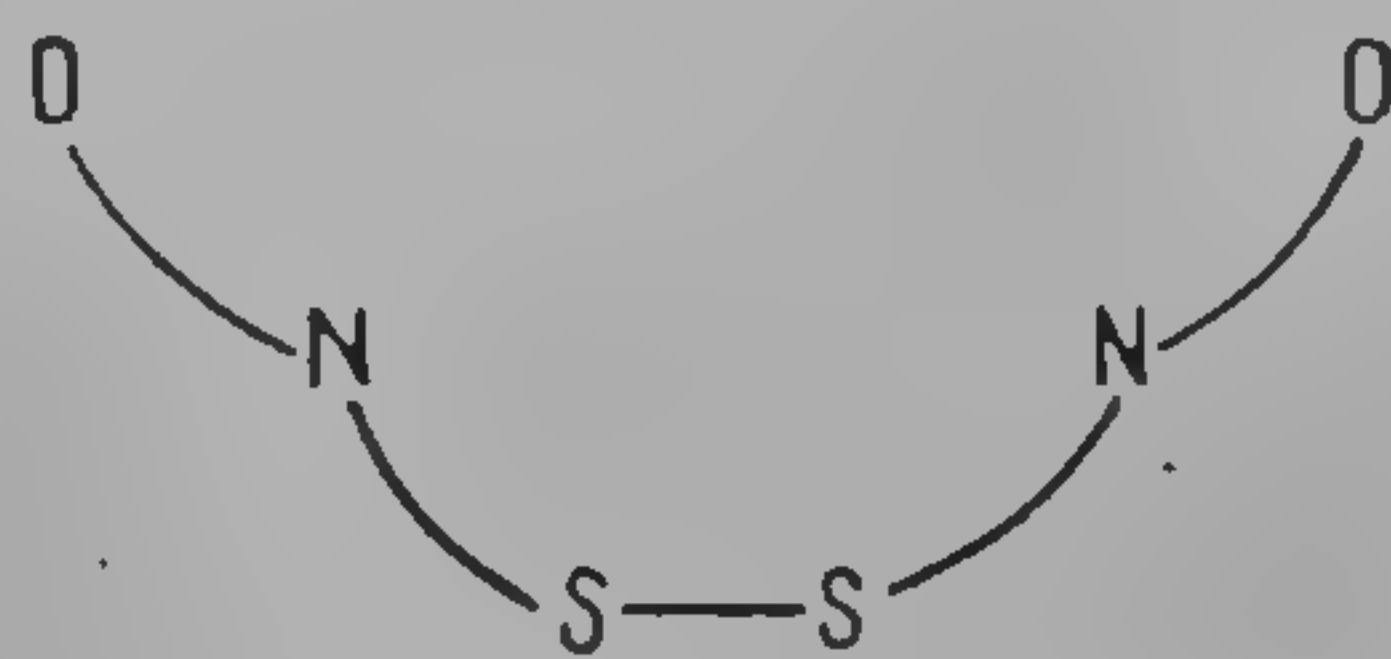


preparate și studiate de Dwyer, Lions și colaboratori [3, 4]. (Valorile lui x , y și z pot fi 2, 2, 2; 2, 3, 2; 3, 2, 3; 2, 2, 3 sau 2, 3, 3.)

Un număr mare de astfel de combinații au fost rezolvate în enantiomerii lor folosind pentru aceasta *d*-tartratul de antimonil.

Rotațiile moleculare ale acestor izomeri optici sînt cele mai mari, dintre cele înregistrate pentru combinații complexe.

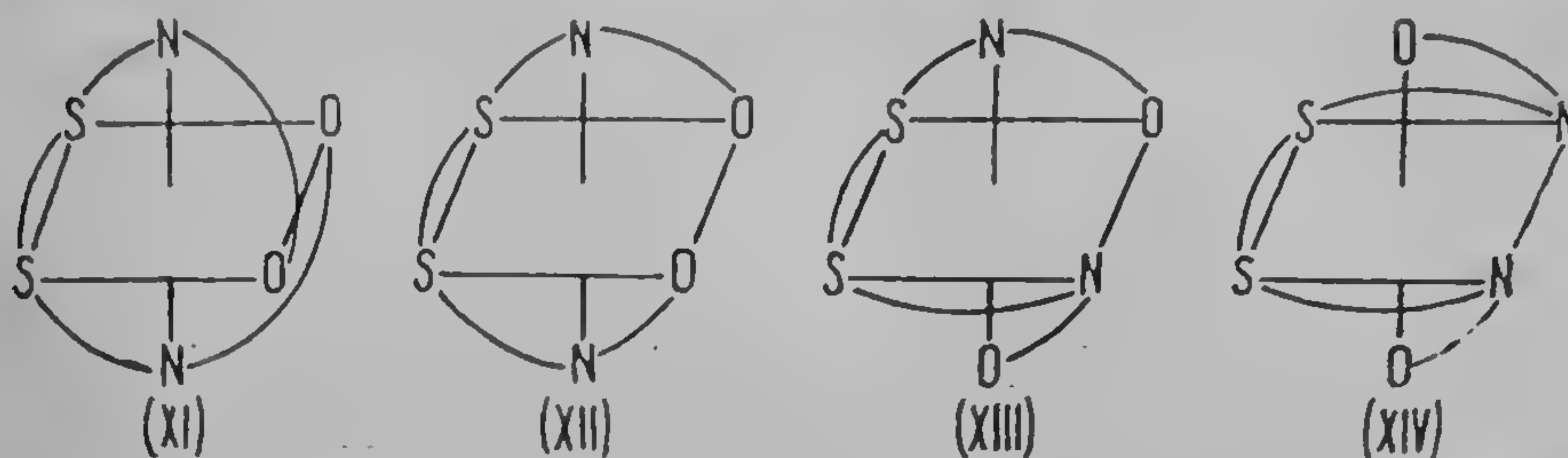
Pentru un astfel de ligand hexadentat, care poate fi reprezentat schematic:



există patru posibilități de aranjare în jurul unui ion metalic central octaedric.

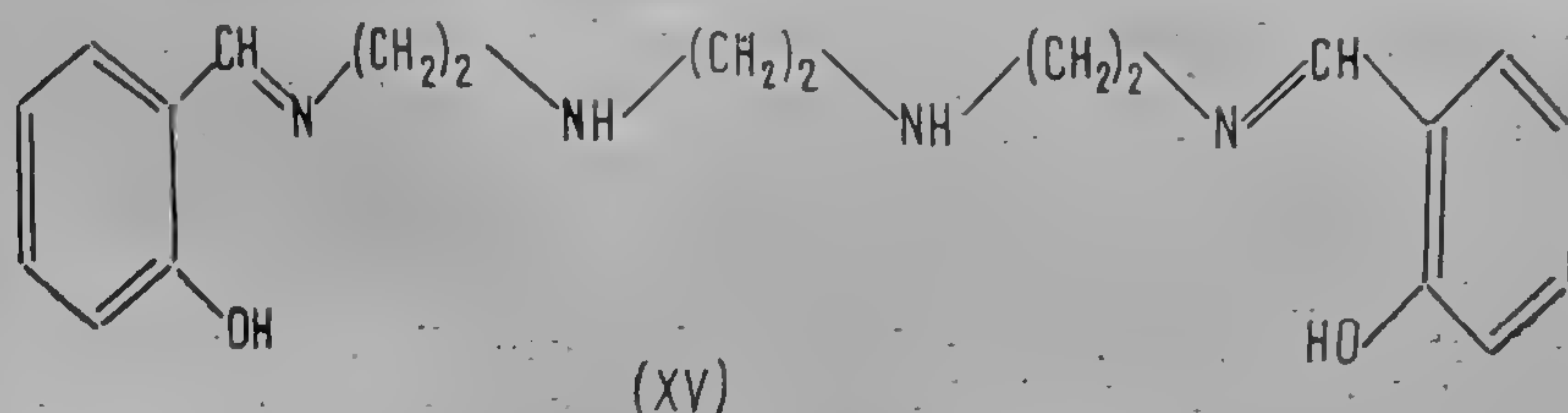
Pe baza modelelor moleculare se poate stabili că într-o configurație cu structura (XI), deformarea este mai mică decît în celelalte structuri. Datorită acestui fapt modificației de culoare verde care se obține în mod invariabil în astfel de sinteze, i s-a atribuit această structură. În unele sisteme

($x=z=3$, $y=2$), pe lângă această modificare s-a izolat o a doua de culoare brună, careia i s-a atribuit structura (XII). Cele două modificări au fost



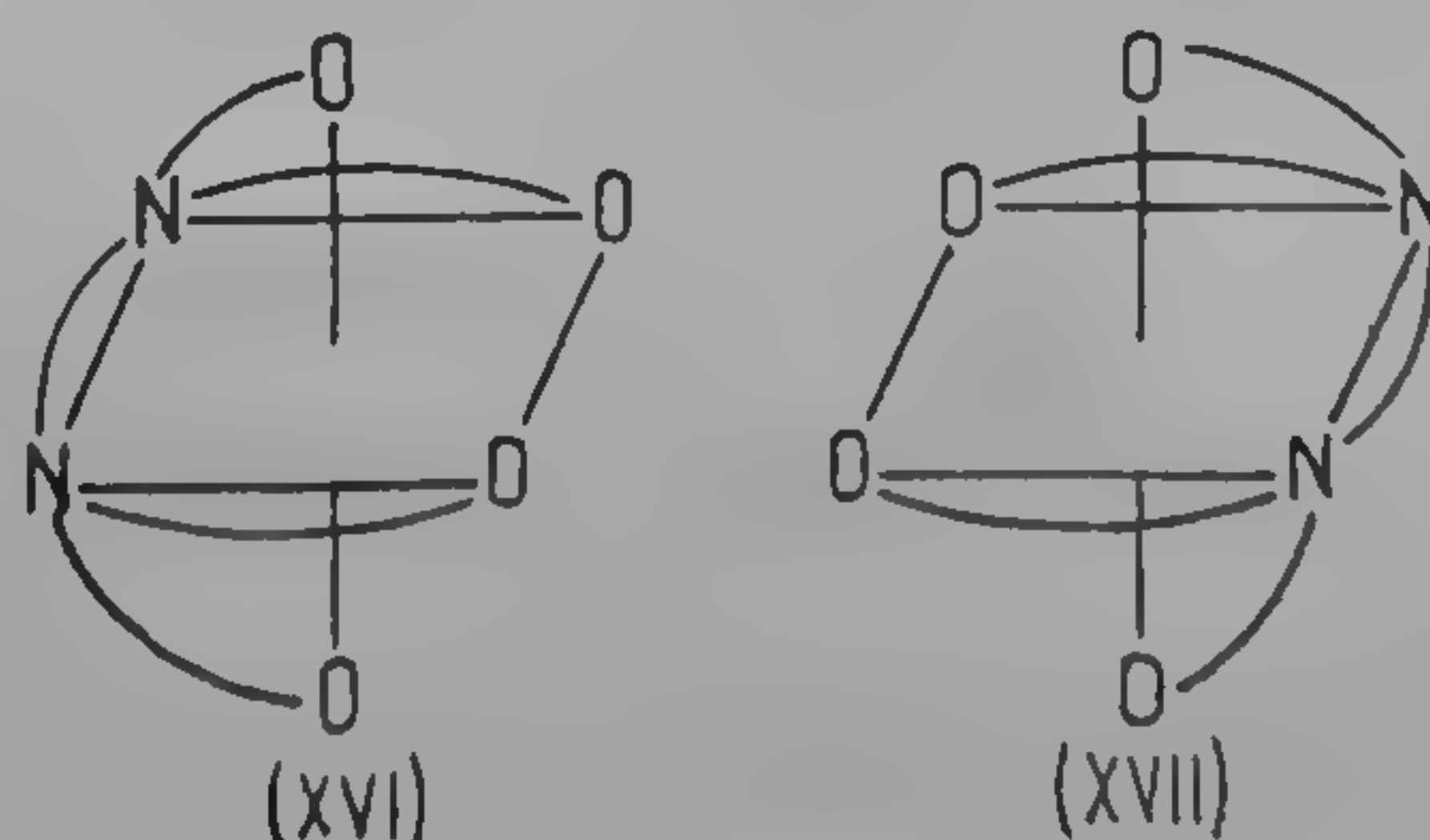
dedublate în enantiomeri, de asemenea interconvertite, proces care ar putea fi explicat printr-o simplă deplasare a atomilor de oxigen terminali.

Alte combinații complexe de acest tip, rezolvate în antipozi optici sînt acelea în care ligandul hexadentat este o bază Schiff formată din două molecule de salicilaldehidă și o moleculă de trietilentetramină, anume:



Astfel Das Sarma și Bailar [5] au dedublat în antipozi optici combinația de cobalt trivalent, conținînd acest ligand. Busch și Bailar [6] au dedublat combinații complexe conținînd ca ligand: ionul acidului E D T-A, anume $[\text{Co EDTA Br}]^{2-}$ și $[\text{Co EDTA}]^-$, în care acest ion funcționează penta -, respectiv hexadentat.

Ionul $[\text{Co EDTA}]^-$ poate exista într-o singură modificare, a cărei structură este nesuperpozabilă pe imaginea în oglindă. Această combinație a fost rezolvată atît prin fracționarea sării de chinină cît și prin adsorbție preferențială pe cuarț.



În afară de tipurile de combinații complexe optic active discutate, pentru care este caracteristică prezența cel puțin a unei molecule de ligand bidentat, teoretic, condiția pentru activitate optică poate fi realizată și de combinațiile complexe conținând liganzi nechelați, deci monodentați. Aceste combinații aparțin următoarelor tipuri generale:



Dintre acestea, interesantă este combinația $[M a b c d e f]$ care conține șase liganzi monodentați diferiți.

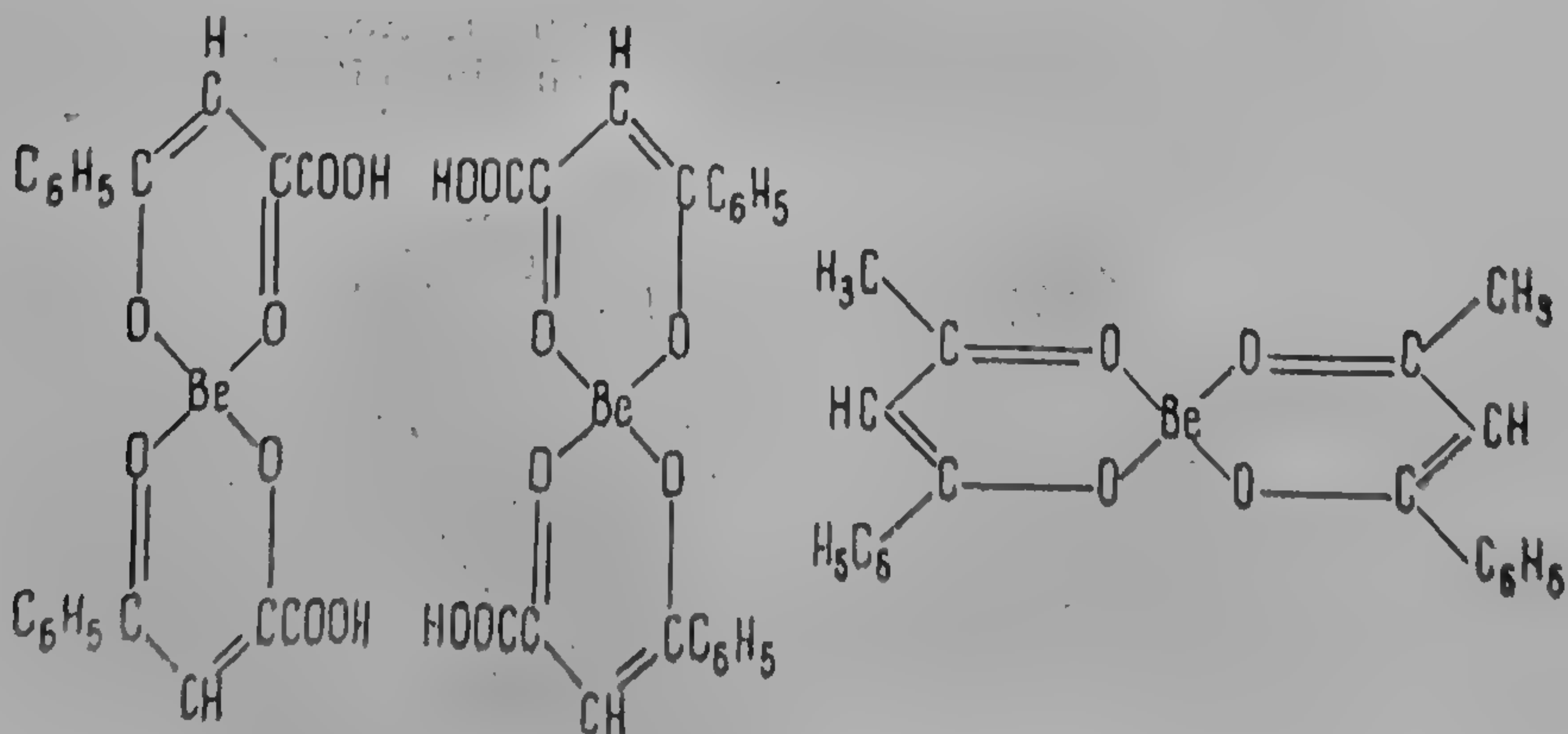
Pentru această combinație sînt posibile cincisprezece modifiții, izomeri geometrice și pentru fiecare modifiție se poate prevedea posibilitate de a exista în două forme enantiomere. Deși au fost obținute șapte din aceste modifiții, nu s-a realizat încă rezolvarea unei astfel de combinații.

Combinații complexe tetraedrice

O combinație complexă cu structură tetraedrică, în care ionul central să fie înconjurat de patru liganzi diferiți, ar reprezenta exemplul cel mai simplu al unei molecule asimetrice. Exemple de astfel de combinații există multe printre substanțele organice. Combinații complexe de forma $[M ABCD]$ cu structură tetraedrică sînt cu toate acestea dificil de obținut și în general sînt foarte reactive, pentru a putea fi rezolvate în antipozii optici.

Datorită acestui fapt, spre deosebire de compușii carbonului numărul combinațiilor complexe tetraedrice optic active este foarte limitat și practic numai în cîteva cazuri a fost posibil să se obțină formele optic active în stare pură.

Cu toate acestea au putut fi rezolvate în formele optic active, combinații complexe tetraedrice, care conțin doi liganzi bidentati nesimetrice, în general ușor de preparat. Izomeri optic activi de acest tip sînt cunoscuți pentru unele combinații complexe de beriliu, bor și zinc. Dintre com-



binațiile de acest tip, rezolvate în antipozi optici pot fi menționate: bis-(benzoil piruvato)Be(II) și bis-(benzoil acetonato)Be(II) [7].

Deși în aceste cazuri grupările coordinate în jurul ionului metalic central nu sînt diferite, condiția necesară pentru apariția izomeriei optice — structură nesuperposabilă, pe imaginea ei în oglindă este realizată.

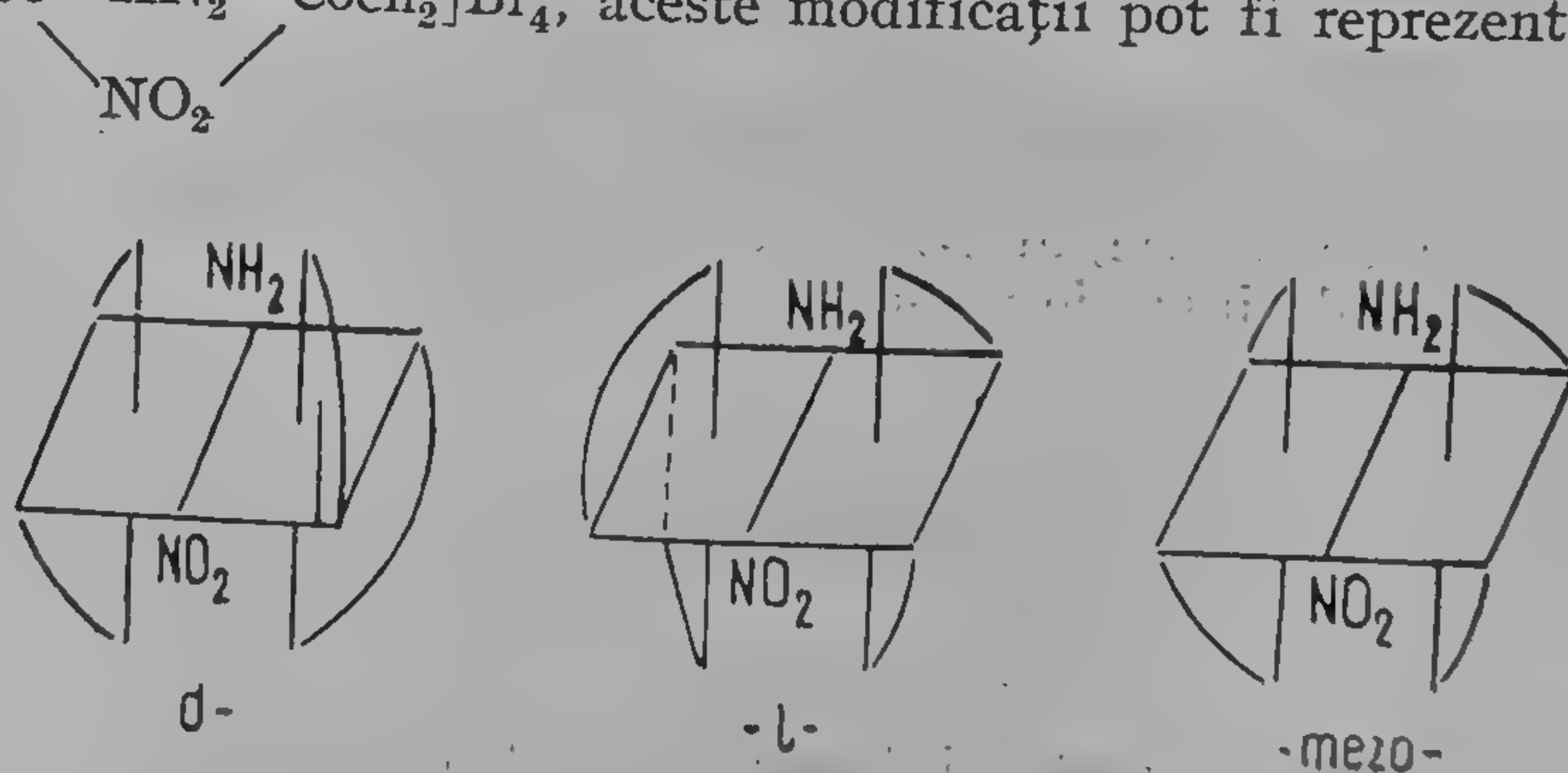
Numeroase încercări de a rezolva combinații tetraedrice stabile din punct de vedere chimic, ale altor elemente au rămas fără rezultat.

Combinații complexe polinucleare

Pe lîngă combinațiile complexe mononucleare discutate mai sus, o serie de combinații polinucleare îndeplinesc de asemenea condiția de simetrie cerută, pentru izomeria optică.

Dintre acestea au fost dedublate în antipozi optici o serie de combinații binucleare ca și o combinație tetranucleară.

Datorită existenței a două centre de asimetrie la combinațiile complexe binucleare, proprietatea de activitate optică prezintă anumite particularități. Dacă o combinație mononucleară optic activă poate exista sub formă de antipozi optici și modificare racemică, din cauza compensării interne, pentru o combinație binucleară, pe lîngă aceste forme este posibilă de asemenea o modificare mezo inactivă (nededublabilă). Pentru combinația $[\text{en}_2 \text{Co}-\text{HN}_2-\text{Coen}_2]\text{Br}_4$, aceste modifi cații pot fi reprezentate:

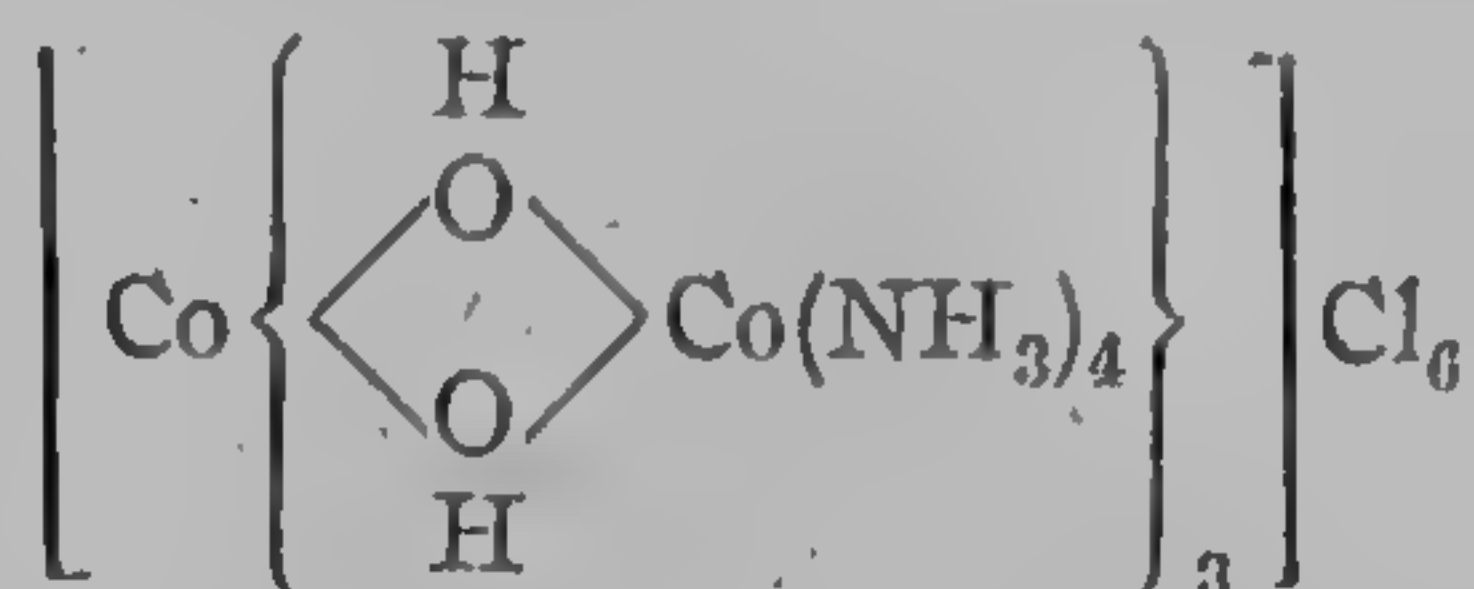


(Modificația racemică dedublabilă reprezintă un amestec în părți egale din cele două modifi cații optic active.)

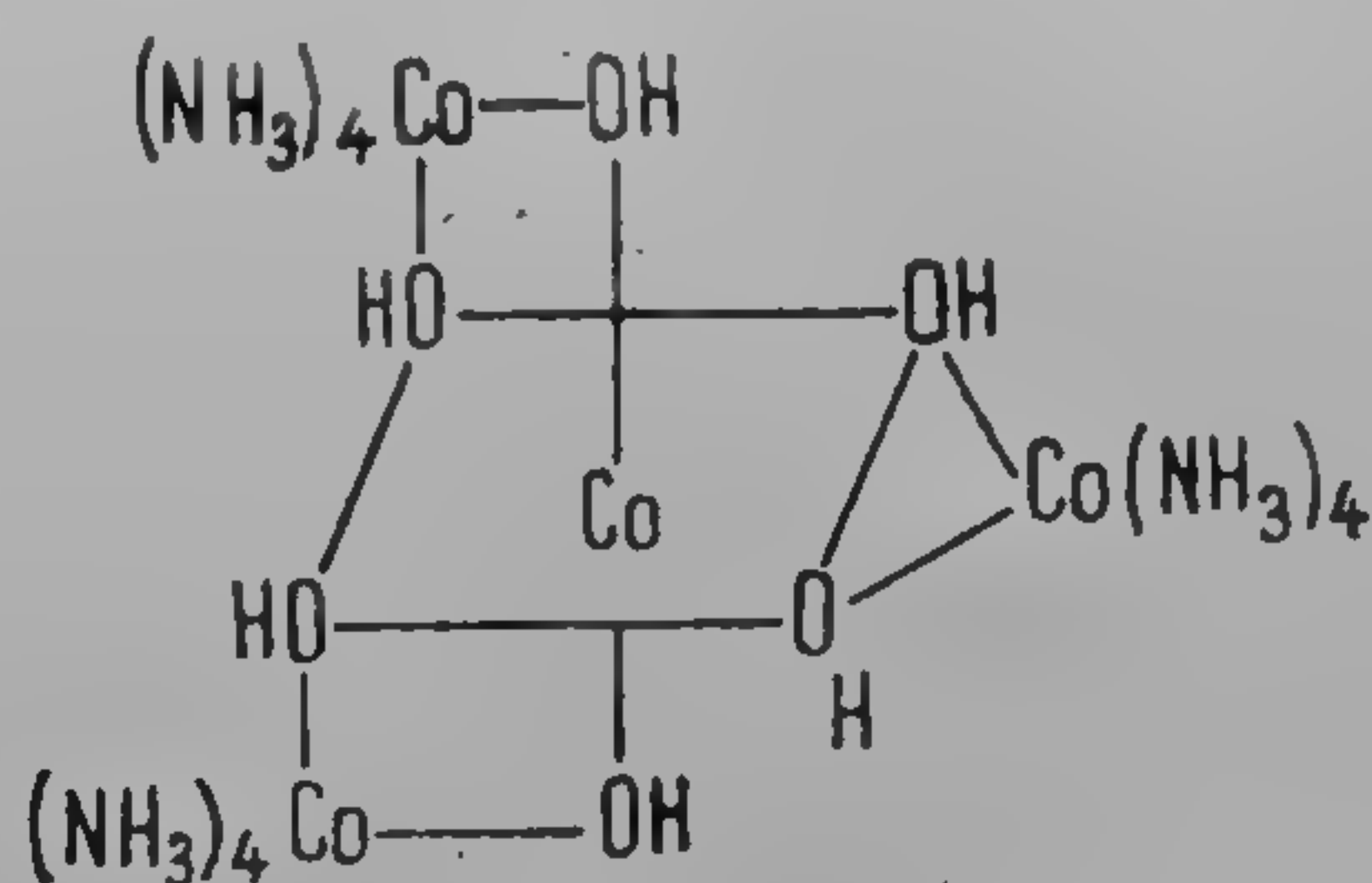
Au fost izolate toate formele stereoizomere ale bromurii combinației indicate mai sus. Acestea se deosebesc între ele atît prin culoare cît și prin forma cristalină.

În scopul de a arăta că activitatea optică în aceste sisteme nu este datorată prezenței atomilor de carbon, Werner a preparat și a reușit să re-

zolve în antipozii optici o combinație complexă tetranucleară care se caracterizează prin faptul că este o combinație pur anorganică:



Din punct de vedere structural, această combinație poate fi reprezentată ca o îmbinare de patru octaedre, în care octaedrul central este legat de cei trei octaedri laterali prin intermediul unei muchii comune, grupele de legătură fiind grupele OH:



c. ASIMETRIA ATOMULUI DONOR

Încercările efectuate în scopul de a rezolva molecule disimetrice ca amine terțiare de tipul $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3$, care au azotul trigonal ca singur centru de asimetrie, au rămas fără rezultat. Acest lucru a fost atribuit unui proces de inversie rapidă:

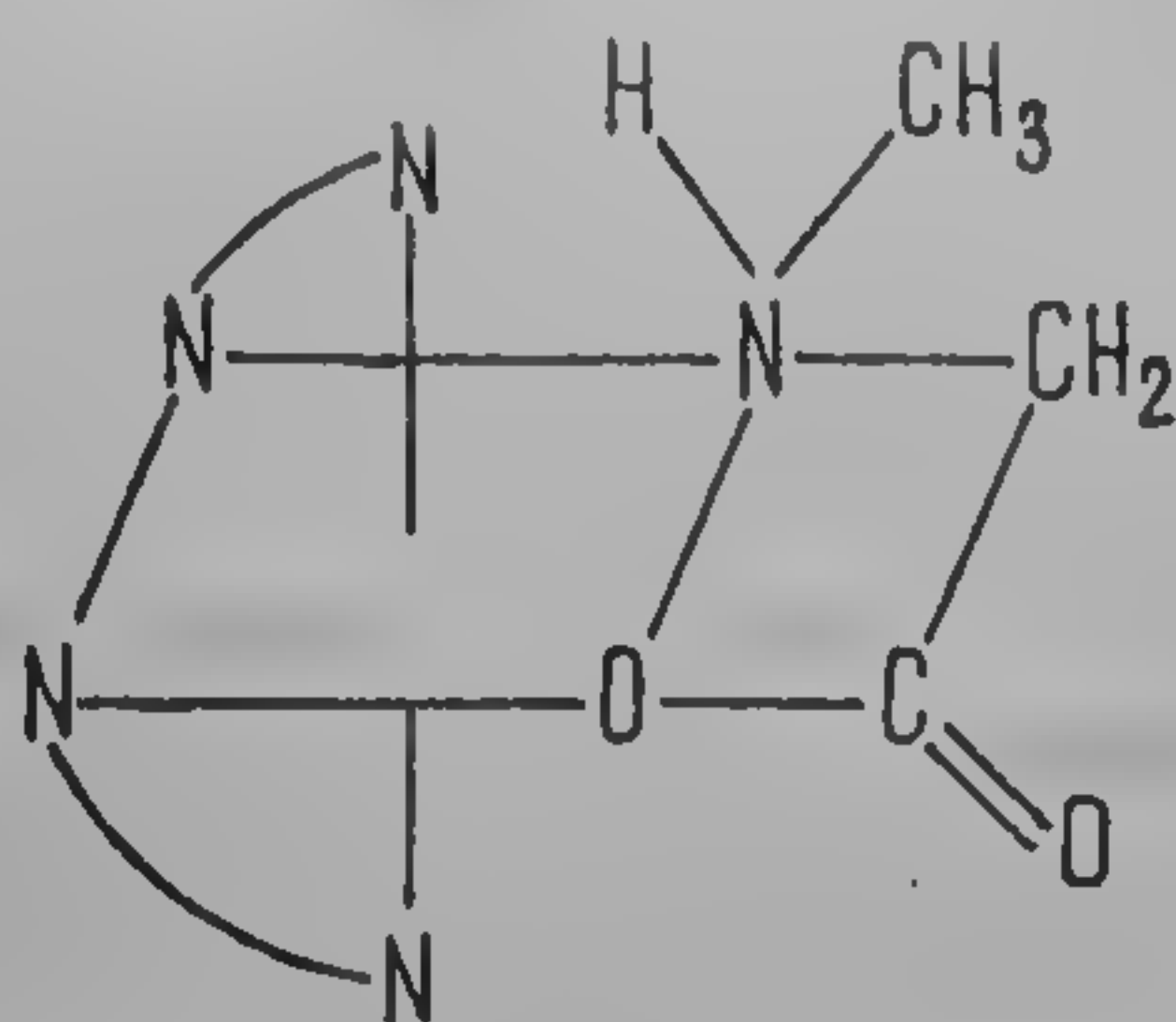


Recent s-a stabilit că protonii legați de azot în ionii NH_4^+ , CH_3NH_3^+ , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ și $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$ sînt labili față de schimbul cu protoni.

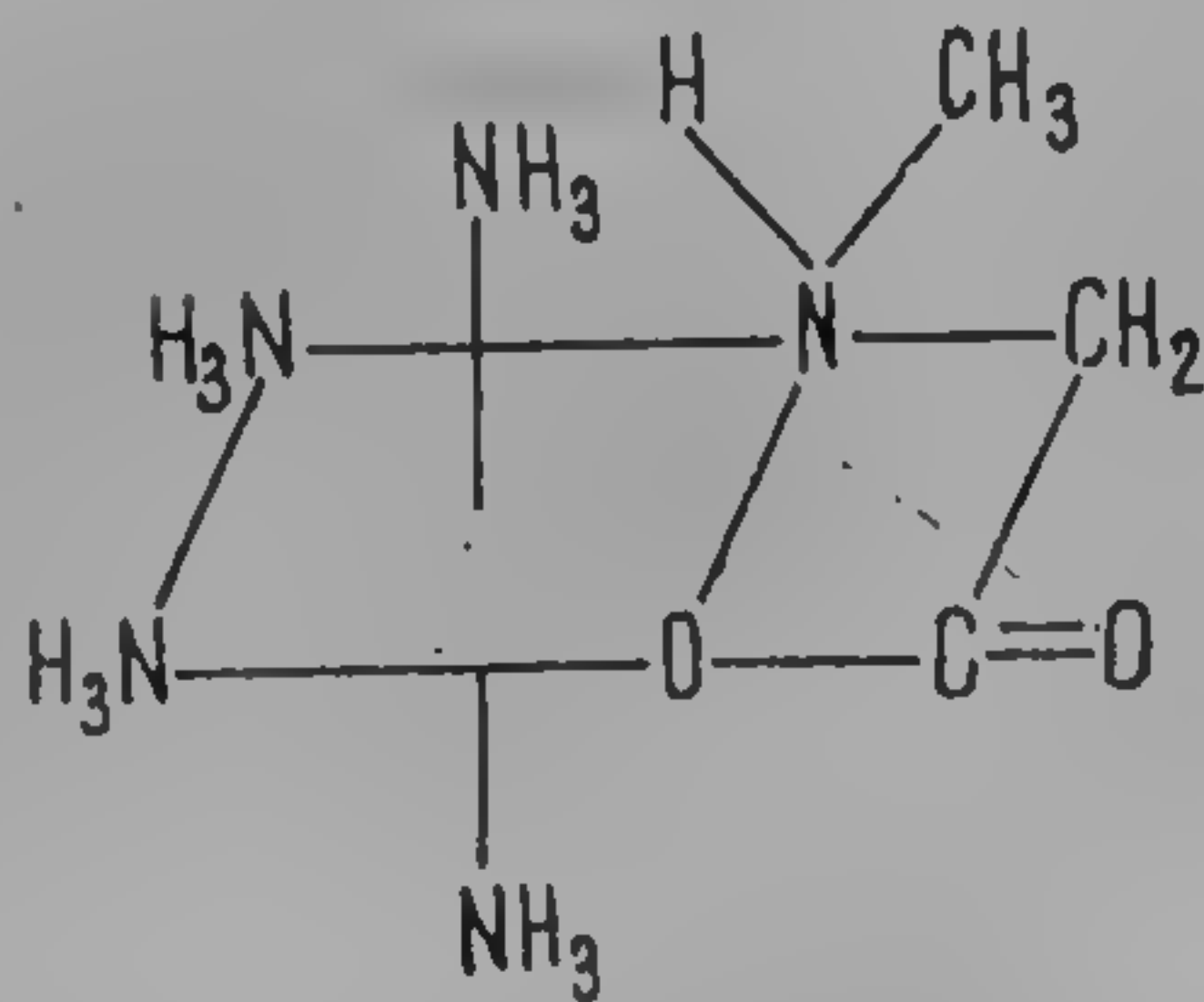
Datorită acestui fapt, deși azotul tetraedric al unei amine terțiare asimetrice protonate (de exemplu, al unor săruri de amoniu cuaternar $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{NH}^+$) este lipsit de perechea neparticipantă de electroni, responsabilă pentru inversia rapidă menționată, aciditatea și labilitatea unor astfel de ioni explică lipsa de stabilitate optică a acestor compuși. Cu toate acestea s-a constatat că înlocuirea unuia din substituenții alchil la ionul amoniu cuaternar, printr-un ion metalic, de exemplu, cobalt trivalent reduce într-o mă-

sură considerabilă viteza de schimb a protonului de la azot. Astfel, de exemplu, s-a stabilit că $t_{1/2}$, pentru deuterarea ionului $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, în soluție de concentrație 1M în ioni D^+ este circa 10^6 minute. Aceasta reprezintă deci o cale de a stabiliza protonul la un atom de azot asimetric, și prin urmare de a face posibilă dedublarea aminelor secundare coordinate.

Posibilitatea dedublării unei sări de amoniu cuaternar, în care unul din substituenți să fie un ion metalic, a fost întrezărită încă de Meisenheimer și colaboratori în 1924. Acești cercetători au pretins că au rezolvat ionul $[\text{Coen}_2\text{sarcosin}]^{2+}$, cu structura indicată mai jos, în care atât ionul metalic central cât și atomul de azot sînt asimetrici. Cu toate acestea



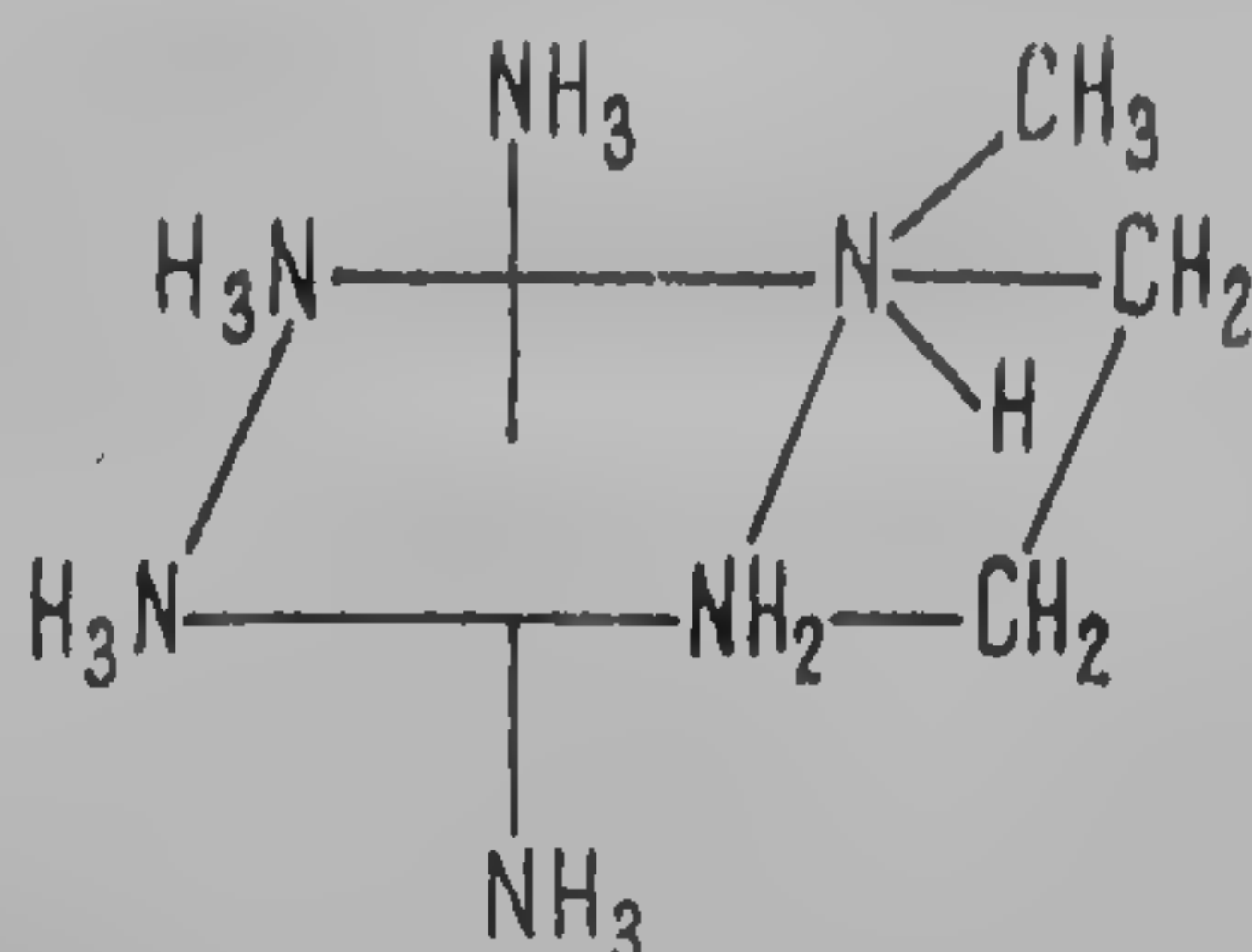
rezultatele obținute de acești autori, referitoare la comportarea izomerilor studiați, nu au putut fi reproduse. Ceea ce complică situația în sistemul $[\text{Coen}_2(\text{sarcosin})]^{2+}$ este prezența a două centre de simetrie. Sargeson și colaboratorii [8] rezolvă ionul complex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{COO}]^{2+}$ cu structura:



în care singura sursă de activitate optică este atomul de azot asimetric coordonat la ionul de cobalt. Ei stabilesc de asemenea că raportul vitezei de schimb a hidrogenului, la viteza de racemizare este ~ 4000 .

Sargeson și colaboratorii [9] au rezolvat de asemenea în formele lui optic active, un alt ion complex de același tip general, și anume: ionul

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{N-Meen})]^{3+}$ în care $\text{N-Meen}=\text{N}$ -metiletilendiamina cu structura:

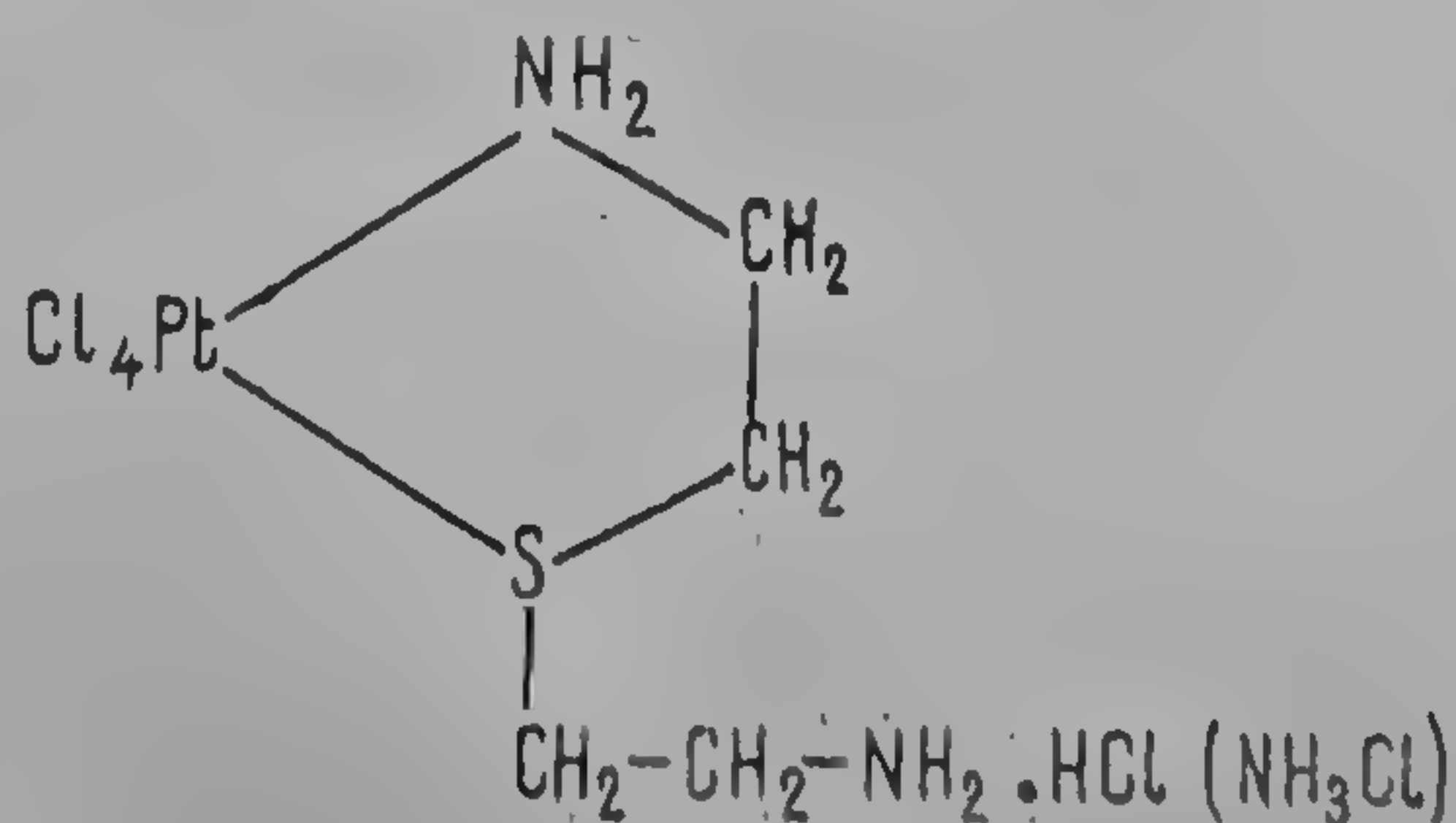


Cele două combinații diferă prin sarcina lor și prin proprietățile conformaționale și electronice ale chelatului, dar au o proprietate comună, și anume aceea că atomul de azot coordonat este singura sursă de activitate optică. În aceste combinații, ionul metalic central acționează numai ca un substituent cromoforic la atomul de azot.

Cercetările efectuate asupra acestor combinații au urmărit pe lângă rezolvarea lor și procesul de racemizare al izomerilor optic activi ca și reacțiile de schimb ale protonilor de la atomii de azot asimetrici coordinați. În felul acesta s-a stabilit că raportul kH/kR , al vitezelor de schimb a protonului kH și de racemizare, pentru ionii complecși indicați mai sus ca și pentru ionii $\text{trans } [\text{Co}(\text{N-Meen})_2(\text{NO}_2)_2]^+$ și $\text{trans } [\text{Co}(\text{N-EtOHen})_2(\text{NO}_2)_2]^+$ ($\text{N-EtOHen}=\text{N}$ -(2-hidroxietil)etilendiamină) variază între 3500 și 125 000, ceea ce arată că perechea de electroni neparticipantă a bazei conjugate a complexului își păstrează poziția, cea mai mare parte din timp.

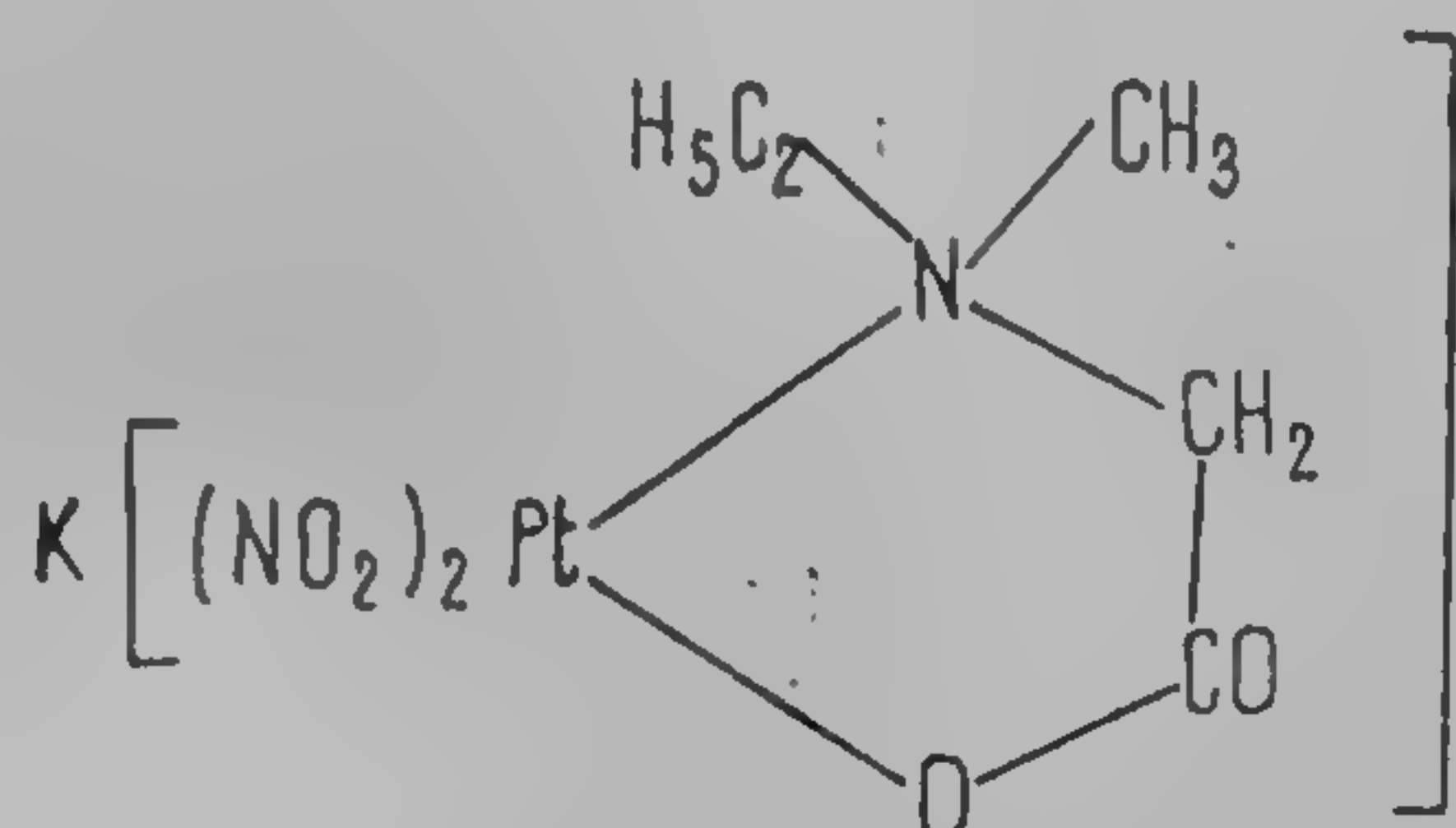
Se cunosc și alte cazuri, în care un atom donor al unei molecule poate deveni asimetric, în urma coordinării moleculei respective la un ion metalic central.

Astfel, de exemplu, combinația tetracloro-(tio-dietilendiamina) Pt (IV) este exemplul unei combinații în care activitatea optică este atri-



buită unui astfel de efect; prin coordinare, atomul de sulf al moleculei ligandului devine asimetric. Mann a reușit să rezolve această combinație în antipozii optici.

În același mod, prin rezolvarea în antipozi optici a sării de potasiu a ionului dinitro—(N-metil-N-etil glicina)Pt(II), Kuelber și Bailar (10) au demonstrat existența în această combinație a unui atom de azot asimetric, optic activ.



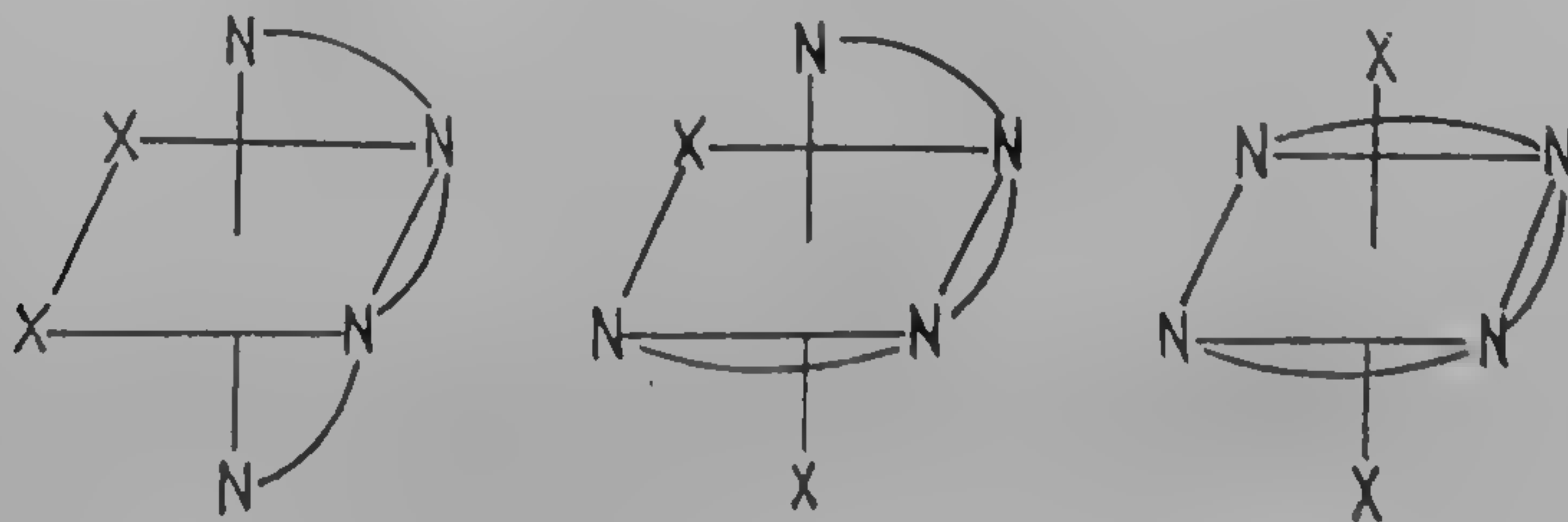
Stabilitatea optică și proprietățile atomilor de azot asimetrici coordinați, pentru care unul din substituenți este un proton practic inert la schimb în aceste condiții, prezintă o importanță considerabilă.

Datorită acestor proprietăți, în combinațiile complexe de tip chelat, în care se formează cicluri adiacente, atomii de azot prezintă o comportare analogă atomilor de carbon asimetrici din combinațiile organice cu cicluri asemănătoare. Configurația în jurul unor astfel de centre de azot asimetric poate să introducă posibilități suplimentare de izomerie și poate orienta stereochimia rearanjărilor în timpul reacțiilor la care participă aceste combinații. Acesta este un principiu general, care poate fi aplicat în mare măsură la combinațiile complexe conținând ca ligand amine polidentate ca, de exemplu, dietilentriamină și trietilentetramina.

Deși combinațiile complexe de forma $[\text{Co trien Cl}_2]^+$ au fost preparate și studiate din anumite puncte de vedere, structurile detaliate ale acestor combinații sînt puțin cunoscute.

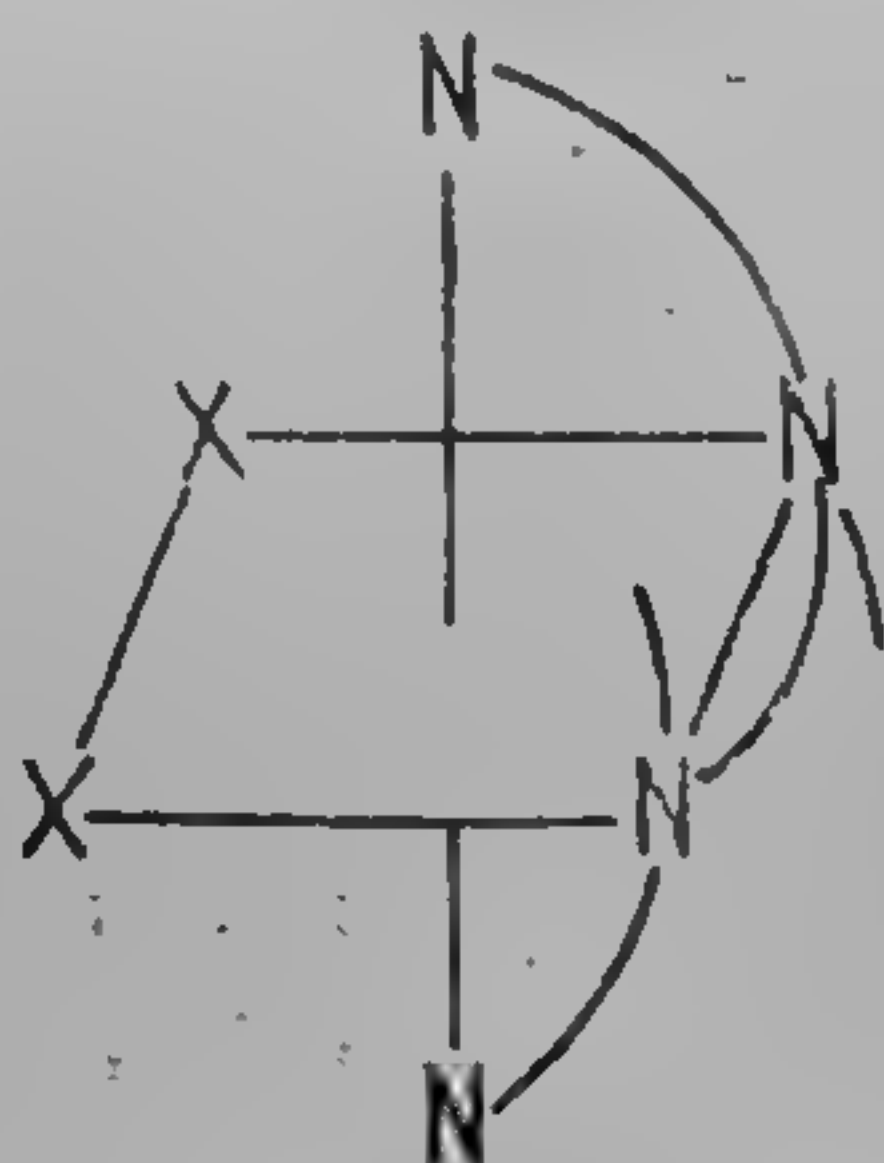
Buckingham și colaboratorii [9] discută stereochimia și rearanjările posibile ale diversilor izomeri geometrici ai acestei combinații în lumina proprietăților centrilor optic activi NH-secundari ai ligandului coordinat.

După cum se știe un ligand tetradentat de tipul trietilentetraminei poate fi coordinat în jurul unui ion central octaedric în trei moduri diferite, conducînd la cei trei izomeri geometrici posibili, α , β și trans.



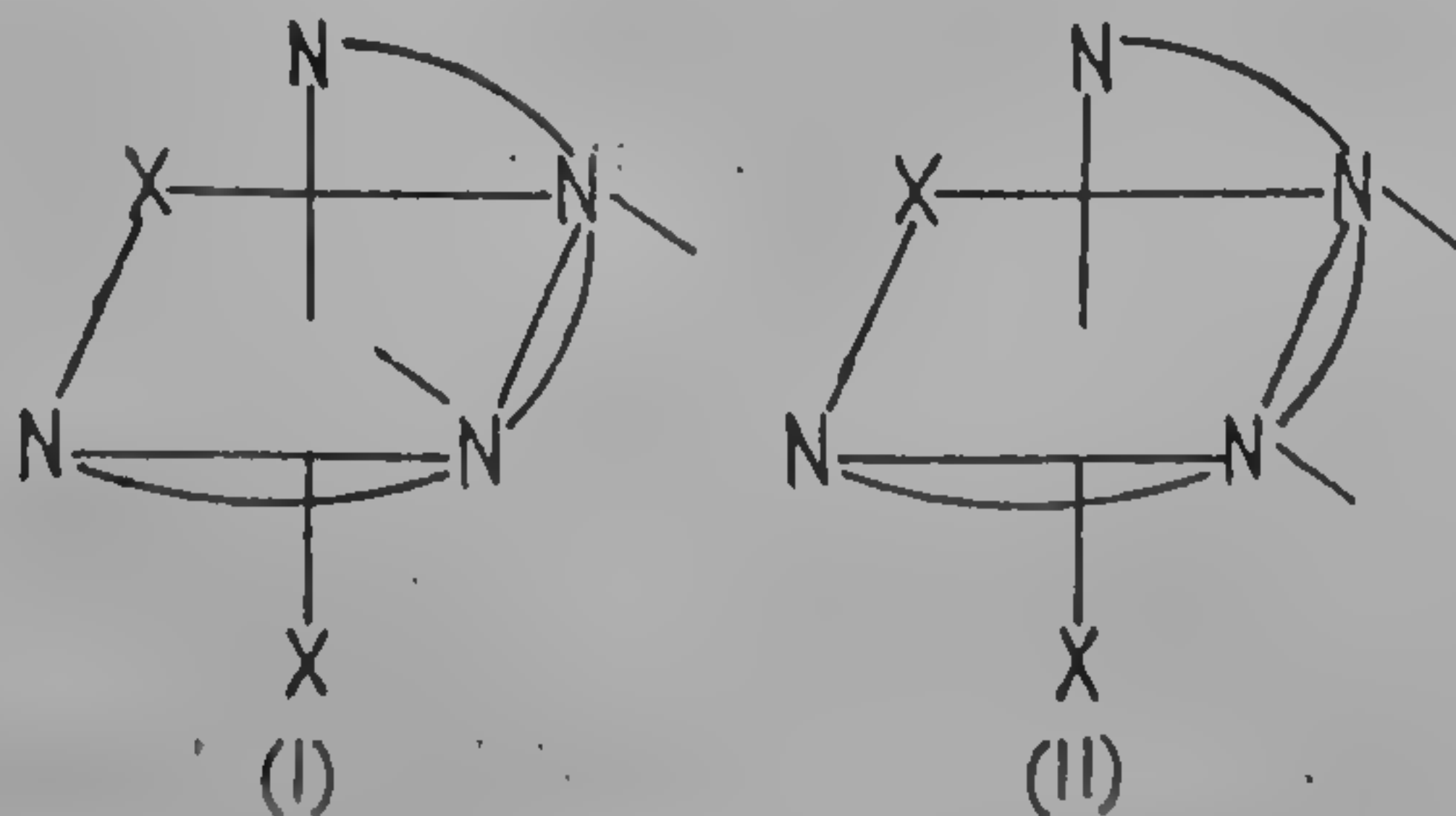
La prima vedere, în cele două configurații *cis*, ligandul adoptă un aranjament disimetric în jurul ionului central, în timp ce izomerul *trans* pare să aibă două plane de simetrie. Cu toate acestea dacă se ține seama de faptul că grupările NH-secundare constituie — în sensul celor indicate mai sus, — o sursă secundară de asimetrie, posibilitățile de izomerie în sistemul $[\text{Co trien X}_2]^+$ sînt mult mai complicate, fiind posibile două modificări α , patru modificări β și trei modificări *trans*.

În modificarea α - $[\text{Co trien X}_2]^+$, configurația adoptată de ligand cere — după cum indică modelele sterice — ca în izomerii *L* și *D*, cei doi atomi de hidrogen să fie orientați stereospecific, după cum se indică



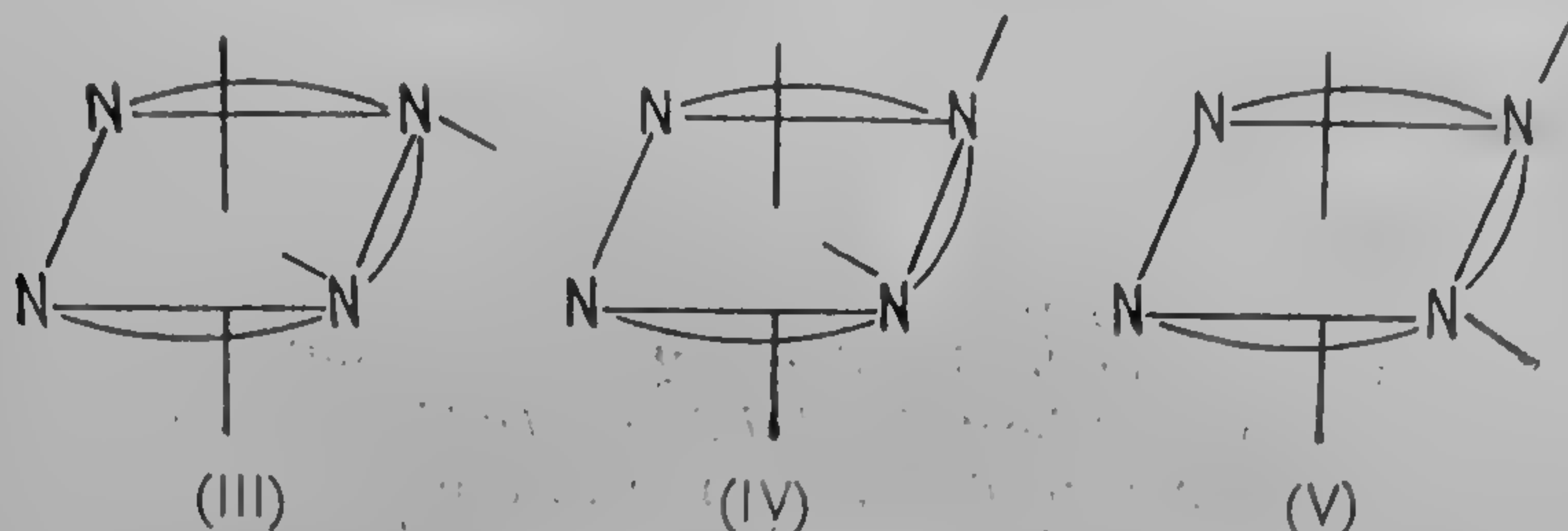
schematic mai sus pentru ionul *L*- α - $[\text{Co trien X}_2]^+$. Deoarece în această configurație, stereochemia trigonală a atomilor de azot este fixată prin legarea grupărilor NH_2 terminale, în pozițiile 1 și 6 pot să existe numai doi izomeri, o singură formă dextro și o singură formă levo.

Pentru combinațiile cu configurație β însă, datorită orientării protonului grupării NH-secundare „plane” sînt posibili doi izomeri pentru fiecare configurație a ligandului în jurul ionului metalic central. Cei doi izomeri ai modificării *D*- β - $[\text{Co trien X}_2]^+$ sînt reprezentați schematic mai jos (I) și (II). După cum se vede, pentru unul din atomii de azot secundari sînt posibile două aranjamente în timp ce al doilea atom de azot secundar, are aranjamentul trigonal normal, determinat de orientarea substituenților carbonului, și de ionul de cobalt.

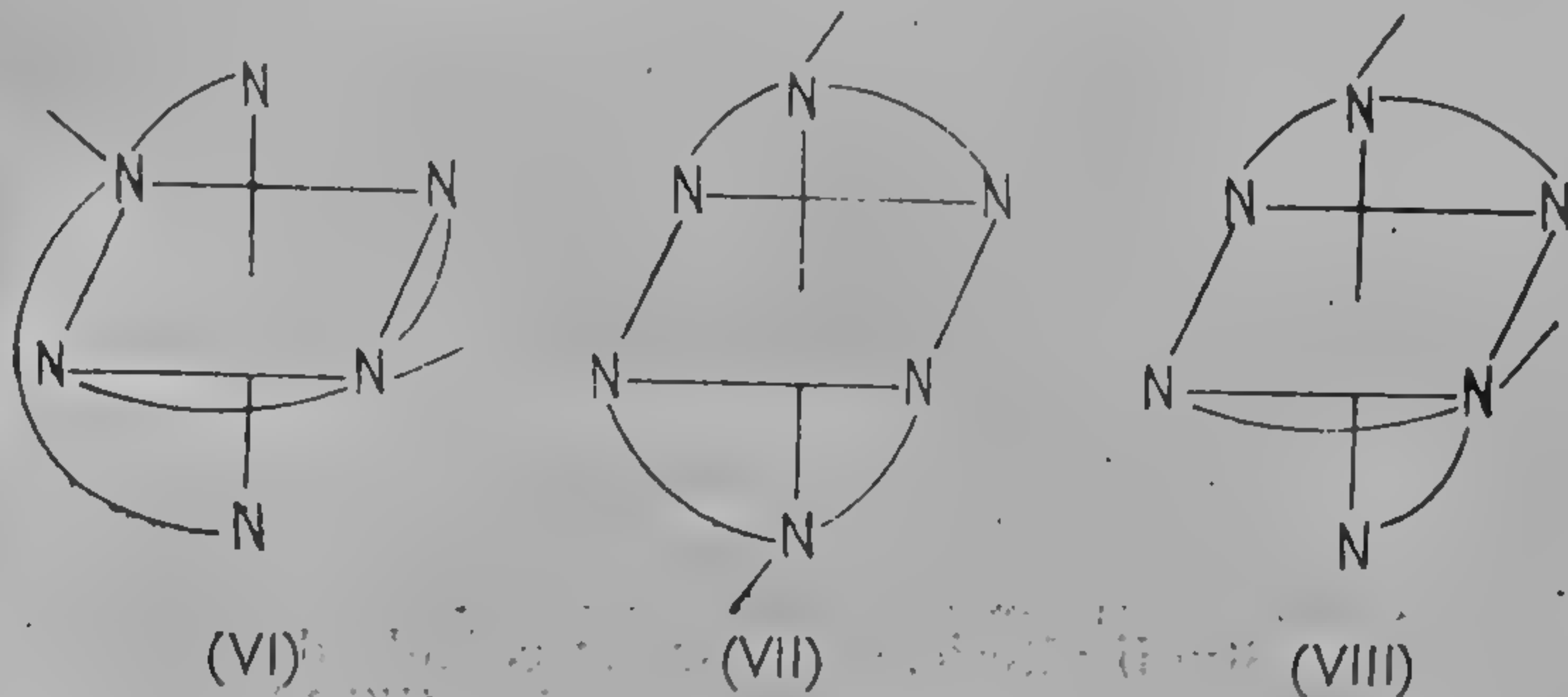


Pentru sistemul β - $[\text{Co trien (H}_2\text{O)}_2]^{3+}$ au fost detectate ambele modificări. O pereche asemănătoare de izomeri este posibilă și pentru configurația *L*- β .

În combinațiile cu structură trans pentru fiecare atom de azot secundar sînt posibile două aranjamente, ceea ce conduce la trei izomeri posibili — reprezentati schematic în figura de mai jos — levo, mezo și dextro. Autorii menționați mai sus au reușit să prepare o modificare activă a combinației trans—[CotrienCl₂].



Această sursă secundară de asimetrie introduce încă un izomer în sistemul [Co(dien)₂]³⁺. Din cele trei posibilități de coordonare ale ligandului dien în jurul ionului central octaedric, numai structura VIII prezintă asimetrie datorită poziției liganzilor.

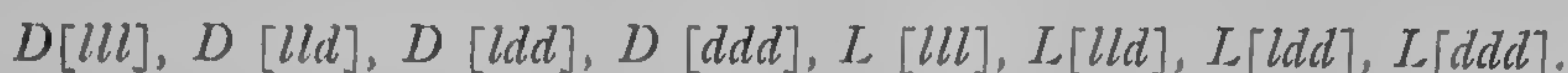


O combinație cu structura VII prezintă un plan de simetrie în timp ce o combinație cu structura VI în care cei trei atomi donori ai moleculei de amină sînt în același plan, poate exista în forme *d* și *l* în virtutea orientării protonilor de la azotul secundar.

d. COMBINAȚII COMPLEXE CONȚINÎND LIGANZI OPTIC ACTIVI

S-a observat că prezența liganzilor optic activi în sfera de coordonare a unei combinații complexe fixează ionul complex în anumite configurații preferate, limitînd astfel în mod considerabil numărul formelor stereochemice posibile. Această constatare a condus la concluzia că astfel de liganzi exercită un efect steric asupra sferei de coordonare a ionului metalic central, care împiedică formarea celorlalți izomeri. Preferința pentru unul din izomerii optici față de celălalt este cunoscută sub denumirea de „stereospecificitatea” ligandului.

Astfel, de exemplu, pentru o combinație complexă octaedrică, conținând trei liganzi bidentati optic activi, ar fi posibile — însemnând prin *D* și *L* semnele rotației combinației ca un întreg, și prin *d* și *l*, semnele rotației ligandului — următoarele opt forme stereoizomere:



Aceste forme optic active pot da prin combinare patru modificatii racemice total (atît față de atomul metalic central cît și față de liganzi) și 24 modificatii racemice parțial (față de atomul central sau față de liganzi).

Datele experimentale existente arată însă că nu toate aceste modificatii sînt la fel de stabile. De fapt pentru combinațiile octaedrice conținînd liganzi optic activi ca propilendiamina, 1,2-ciclopentandiamina și 1,2-ciclohexandiamina numai modificatiile *L*(*lll*) și *D*(*ddd*), sau în alte cazuri *L*(*ddd*) și *D*(*lll*) sînt suficient de stabile pentru a putea fi izolate.

Efecte similare au fost observate și la combinațiile care conțin numai doi liganzi optic activi. Astfel de la ioni ca *cis*-[Co pn₂ Cl₂]⁺ și *cis*-[Co cptn₂ Cl₂]⁺ sînt cunoscute numai două din cele șase forme posibile, anume *D*(*ll* Cl₂) și *L*(*dd* Cl₂).

Dacă în sfera de coordinare a unei combinații complexe este prezentă numai o moleculă de ligand optic activ, se constată o anumită tendință pentru o configurație preferată, dar nu suficientă pentru a determina configurațiile adoptate.

Inițial s-a crezut că un ligand optic activ favorizează formarea unui izomer cu excluderea totală a celuilalt. Cu toate acestea, astfel de efecte selective nu sînt absolute, ci relative, adică nu se poate vorbi despre o stereospecificitate absolută a liganzilor.

Acest lucru a fost confirmat prin izolarea de către Lifschitz (1925) a modificatiilor *D*(*ddd*) și *L*(*ddd*) ale combinației α-tri(alanino)Co(III) ca și prin separarea parțială a ambelor forme optic active ale ionului [Co(1-pn)₂ CO₃]⁺. Studii ulterioare au arătat că cele două modificatii ale acestei combinații reprezentate ca *D*-(*ll*CO₂) și *L*-(*ll*CO₃) se găsesc într-un echilibru care prin ședere în soluție se deplasează către modificatia *D*-(*ll*CO₃).

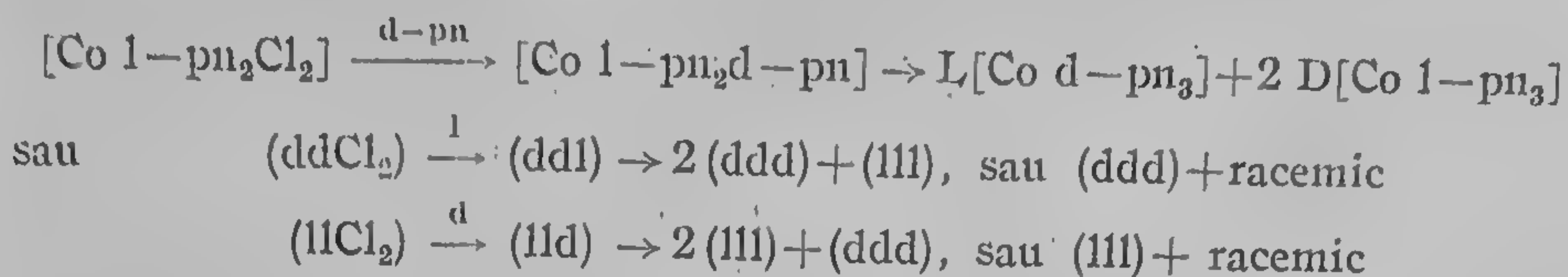
Dwyer și colaboratorii [13] au izolat de asemenea combinațiile *D*- și *L*-[Co(*l*-pn)₃] J₃ și *D*- și *L*-[Pt(*l*-pn)₃] Cl₄, ambele sisteme considerate inițial ca stereospecifice în mod absolut.

Pentru combinațiile de cobalt s-a stabilit — pe baza curbelor de dispersie — configurații, care sînt în același raport una față de alta ca și acelea ale modificatiilor *D* și *L*-(Co en₃) Cl₃ și prin urmare nu este vorba de o izomerie determinată de poziția relativă a grupării metil, în aceeași configurație optică.

Aceste rezultate conduc la concluzia că, în aceste sisteme, stereospecificitatea nu este un fenomen absolut, ci se reflectă în faptul că un izomer predomină față de celălalt.

În sprijinul unei stereospecificități absolute au fost aduse și alte argumente. Pentru a explica natura produșilor obținuți în diverse reacții chimice,

cercetările efectuate în acest sens au presupus existența unor procese de disproporționare. În acest mod s-a explicat faptul că în reacții ca:



(în ultimele două reacții ligandul optic activ fiind ciclopentandiamina) nu se obțin combinațiile conținând ligandul în cele două forme optic active, ci acelea conținând o singură formă a ligandului. Disproporționarea combinațiilor intermediare a fost atribuită de Jaeger instabilității inerente a unei combinații care conține în sfera de coordinare atât liganzi dextro cât și levo, și care în urma acestui proces, conduce la modificarea cu simetria cea mai înaltă posibilă.

Cu toate acestea, Dwyer și Sargeson [11] au reușit să obțină combinațiile $\text{D-}[\text{Pt}(1-\text{pn})_2(\text{d-pn})]\text{Cl}_4$ și $\text{L-}[\text{Pt}(1-\text{pn})_2(\text{d-pn})]\text{Cl}_4$, care o dată formate sînt foarte stabile, ca și combinații stabile de forma $[\text{Co}(\text{pn})_3]^{3+}$, conținând atât levo cât și dextro propilendiamina, într-un singur ion.

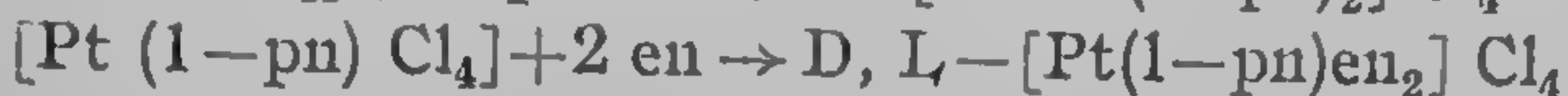
Stabilind că în reacția levo-propilendiaminei cu *cis*- sau *trans*- $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ racemic în diverși solvenți se obțin produși care reprezintă toate combinațiile posibile ale ligandului în jurul ionului metalic central, Dwyer și colaboratorii [11] consideră că instabilitatea combinațiilor „mixte” nu este datorită unor factori „inerenți”, ci e determinată mai curînd de metoda de preparare. Pentru a interpreta aceste rezultate s-a presupus că dismutația apare probabil datorită unui transfer de electroni între combinația de cobalt trivalent și o cantitate mică de combinație de cobalt bivalent, existentă în soluție sau prin formarea unui intermediar de cobalt trivalent de tip „spin-liber” hepta- sau octa-covalent. Deoarece atât intermediarul cât și ionul de cobalt bivalent sînt labili la substituție, echilibrul între speciile de cobalt trivalent inerte și baze s-ar putea stabili astfel repede.

Sargeson [12] consideră că este posibil că aceste combinații complexe „mixte” ale lui Jaeger să conțină un amestec din toți compușii posibili, care conduce la analiză corectă numai din cauza stoichiometriei amestecului de reacție.

Cristalizarea fracționată, analiza, s-au chiar rezolvarea, nu sînt întodeauna suficiente pentru a confirma compoziția acestor compuși sau izomeri.

De exemplu, produsul obținut prin reacția *d*-propilendiaminei cu *cis*- $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ poate fi rezolvat cu ajutorul *d*-tartratului, iar compoziția diastereo-izomerului cel mai puțin solubil rămîne neschimbată chiar după mai multe recristalizări. Iodura obținută de la acest diastereoizomer de asemenea nealterabilă prin recristalizare are compoziția aparentă $[\text{Co en}_3\text{d-pn}]\text{J}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. „Izomerul” este de fapt un amestec de $\text{D-}[\text{Co en}_3]\text{J}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ și $\text{D-}[\text{Co}(\text{d-pn})_3]\text{J}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Deoarece cele două substanțe formează o soluție solidă, separarea lor prin cristallizare este practic imposibilă [11].

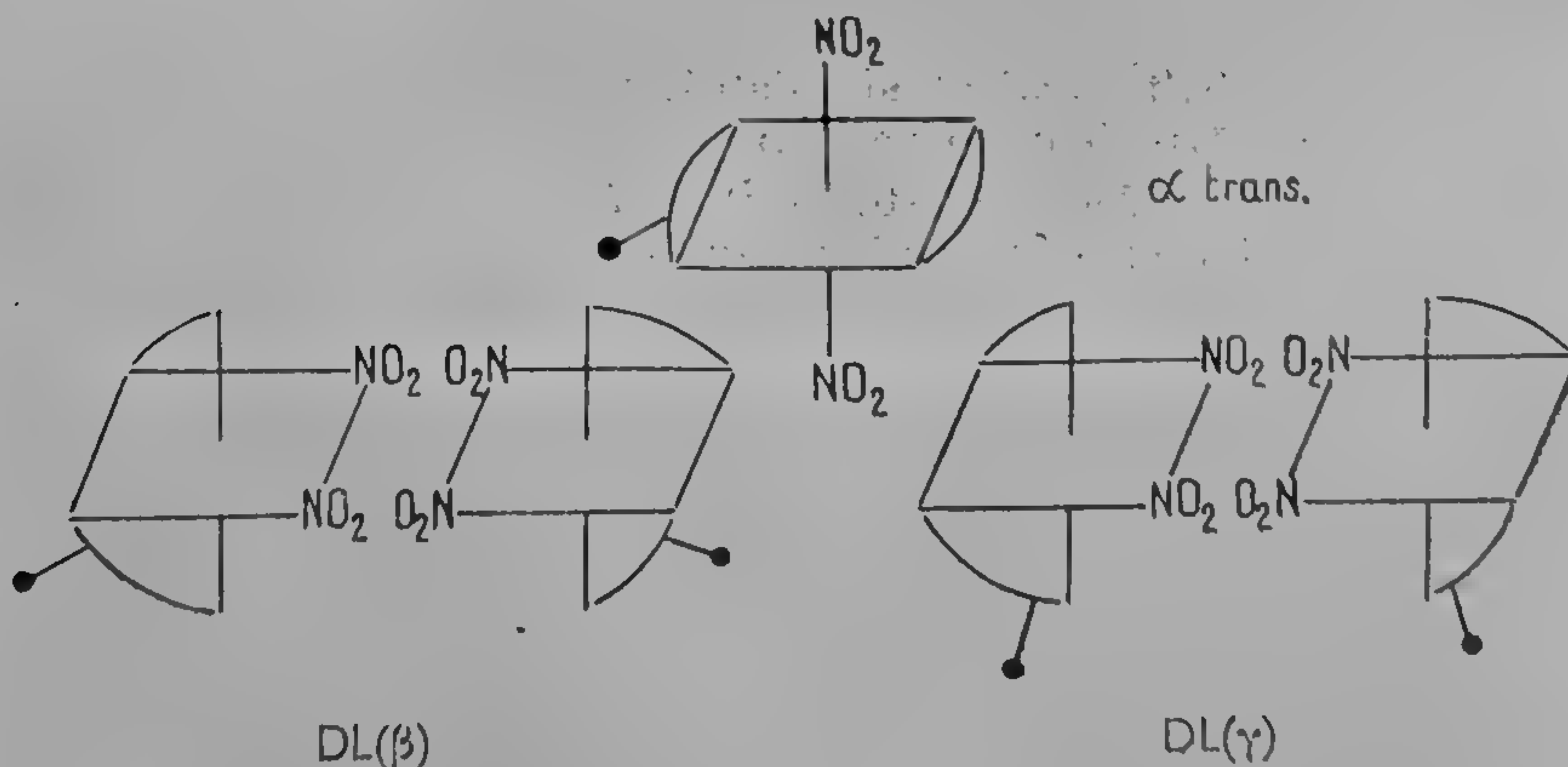
Datorită faptului că platina bivalentă nu este labilă la substituție, cum este cobaltul bivalent, iar cantitatea acestuia nu este importantă, echilibrul între combinațiile complexe de platină (IV) și bază poate fi evitat. În acest caz pot fi preparate combinații mixte, conținând etilendiamina și/sau propilendiamina în soluție de DMFA - prin reacții de tipul:



Prin rezolvarea acestor combinații se obțin numai izomerii așteptați.

Toate aceste combinații sînt extrem de stabile, nu suferă racemizarea, izomerizarea sau dismutația nici în soluții alcaline sau acide diluate la fierbere. Compoziția izomerică pare să depindă numai de viteza de formare a izomerilor din substanța inițială $[\text{Pt B Cl}_4]$ și baza respectivă.

Dacă ligandul optic activ este o moleculă asimetrică cum este propilendiamina, datorită existenței izomerilor de poziție, numărul total de izomeri teoretic posibili crește într-o măsură considerabilă. Dacă toți izomerii — optici și de poziție — prevăzuți pentru astfel de combinații și toți racemații totali și parțiali ar putea fi obținuți, chimia acestor combinații ar fi foarte complicată. Singura dovadă de izomerie atribuită poziției grupării metil a moleculei de propilendiamină este aceea semnalată de Werner și Smirnoff în combinația $\text{cis-}[\text{Co en pn}(\text{NO}_2)_2] \text{X}$. Deoarece molecula de propilendiamină, $\text{NH}_2(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2\text{NH}_2$, nu este simetrică, în combinația cu configurație cis, ea se poate coordina în două moduri diferite, conducînd la doi izomeri (β și γ). Fiecare din acești izomeri poate exista în modifi cațiile dextro și levo. Posibilitățile de izomerie pentru această combinație sînt reprezentate schematic mai jos (gruparea metil este indicată prin simbolul \bullet):



Pe lângă faptul că este nesimetrică, propilendiamina conține un atom de carbon asimetric și poate exista atât în modifi cație levo cît și dextro, ceea

ce face ca numărul izomerilor indicați mai sus să se dubleze, și anume:

$$\begin{array}{ccc}
 (\alpha) \left\{ \begin{array}{l} [d-pn] \\ [l-pn] \end{array} \right. & (\beta) \left\{ \begin{array}{l} D-[d-pn] \\ D-[l-pn] \\ L-[d-pn] \\ L-[l-pn] \end{array} \right. & (\gamma) \left\{ \begin{array}{l} D-[d-pn] \\ D-[l-pn] \\ L-[d-pn] \\ L-[l-pn] \end{array} \right.
 \end{array}$$

Au fost izolați toți izomerii prevăzuți pentru această combinație.

2. METODE DE DEDUBLARE

Realizarea condițiilor de simetrie, necesare pentru apariția izomeriei optice într-o combinație complexă, nu este suficientă pentru obținerea izomerilor optici în stare pură. Deoarece enantiomerii sînt foarte asemănători din punctul de vedere al proprietăților lor fizice și chimice și deoarece în reacțiile chimice cele două modifi cații se produc întotdeauna în cantități egale, sînt necesare tehnici speciale pentru obținerea lor în stare pură.

Aplicarea acestor tehnici, adică posibilitatea de a obține, într-un caz particular dat, cei doi antipozi optici depinde de stabilitatea racemicului. Dacă compusul racemic este relativ inert, adică dacă nu suferă ușor procese de substituție, acesta va fi rezolvabil; dacă însă acesta este labil, posibilitatea de disociere poate împiedica o dedublare în modifi cațiile dextro și levo. Printre astfel de specii labile trebuie considerate, în special, combinațiile conținînd anionul $C_2O_4^{2-}$, ale elementelor aluminiu, galiu și fier, și anume: $[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$, $[Ga(C_2O_4)_3]^{3-}$ și $[Fe(C_2O_4)_3]^{-3}$.

Primele metode de dedublare în antipozi optici, aplicate la combinațiile complexe sînt metodele generale de dedublare indicate de Pasteur, și anume:

- metoda dedublării spontane;
- metoda dedublării biochimice;
- metoda dedublării chimice.

Ulterior au fost dezvoltate și aplicate o serie de alte metode, care vor fi expuse pe scurt în cele ce urmează.

Metoda dedublării spontane se bazează pe diferența între formele cristaline ale celor doi antipozi optici. Dacă cristalele acestora sînt destul de mari și bine formate, ele pot fi separate în mod mecanic.

Separarea mecanică a antipozilor optici așa cum a fost folosită de Pasteur, pentru separarea modifi cațiilor dextro și levo ale tartratului de sodiu și amoniu a fost însă puțin folosită în cazul combinațiilor complexe. Pentru realizarea unei dedublări pe această cale, combinația respectivă trebuie să cristalizeze din soluție sub forma unui amestec racemic și nu sub forma unui compus racemic sau soluție solidă, de asemenea cristalele trebuie să aibă fețe hemiedrice, prin care să fie recunoscute. Prin această metodă a fost rezolvată combinația $K_3[Co(C_2O_4)_3]$.

Conversia la diastereoizomeri (metoda dedublării chimice). Dintre metodele disponibile pentru rezolvarea combinațiilor complexe optic active cea mai importantă din punct de vedere practic și cea mai larg întrebuințată este aceea care constă în conversia modifiției racemice la diastereoizomeri prin tratare cu o substanță optic-activă.

Diastereoizomerii astfel formați sînt apoi separați prin diverse metode, cum sînt: cristalizarea sau precipitarea fracționată, extracția sau separarea cromatografică. Rezolvarea cationilor complecși este realizată prin folosirea anionilor optic activi ca acid d-tartric și sărurile lui ca și derivați ai acizilor d-camforsulfonic și d-bromocamforsulfonic, pe cînd pentru anionii complecși se întrebuințează baze optic active, ca: stricnina, brucina și cinconina.

Astfel, de exemplu, o combinație racemică de forma generală (l, d) (A) Cl, tratată cu sarea de argint a unui anion optic activ reprezentată ca Ag(l)B, poate fi ușor convertită la perechea de diastereoizomeri (d)(A)(l)(B) și (l)(A)(l)(B).

Datorită faptului că aceștia nu sînt ei înșiși antipozi optici pot avea proprietăți suficient de diferite care să permită separarea lor.

Metoda, în mod frecvent folosită pentru separarea diastereoizomerilor, este cristalizarea fracționată, care se bazează pe solubilitatea diferită a acestora.

Pe lîngă substanțele optic active indicate mai sus, la rezolvarea unui racemic, pot fi folosiți chiar ioni complecși optic activi stabili. Dwyer și Sargeson [13] au observat că la adăugarea unei soluții apoase alcoolice de L-[Ni(phen)₃]²⁺ la o soluție apoasă de K₃[Co(C₂O₄)₃], se depune imediat K-L-[Ni(phen)₃]-D-[Co(C₂O₄)₃] H₂O. Agentul de dedublare — cationul complex de nichel — poate fi eliminat prin tratarea diastereoizomerului astfel separat cu iodură de potasiu și apă oxigenată.

În același mod au fost rezolvați ionii [Cr(C₂O₄)₃]³⁻ și [Rh(C₂O₄)₃]³⁻.

În unele cazuri speciale, unul din antipozi formează cu agentul de rezolvare un diastereoizomer foarte greu solubil, în timp ce celălalt diastereoizomer este foarte solubil. În asemenea cazuri, separarea completă poate fi efectuată printr-o singură precipitare. Un astfel de exemplu este folosirea d-tartratului de antimonil la rezolvarea combinațiilor de tipul [M(phen)₃]²⁺ (unde M^{II}=Fe, Ru, Os, Ni).

Pentru ca rezolvarea să fie completă este necesară îndepărtarea agentului de dedublare, operație prin care se realizează conversia diastereoizomer — enantiomer. Îndepărtarea agentului de dedublare se poate realiza în diferite moduri, în funcție de proprietățile combinației individuale, ca și de acelea ale agentului de dedublare. O metodă comodă este separarea prin precipitare, care poate fi realizată la temperaturi joase. În alte cazuri, cînd acest lucru nu e posibil, se poate deplasa agentul de dedublare cu ajutorul unei soluții alcoolice acide sau bazice.

De exemplu, metoda folosită pentru diastereoizomerii cu stricnină sau chinină constă în a măcina produsul solid cu iodură de potasiu sau perclorat de sodiu și de a extrage sarea anionului complex cu apă,

iodura sau percloratul alcaloidului fiind greu solubile. Îndepărtarea agentului de dedublare poate fi realizată și folosind rășini schimbătoare de ioni.

Adsorbția specifică pe adsorbanți optic activi. Singura metodă generală pentru rezolvarea combinațiilor complexe neionice este probabil aceea care se bazează pe folosirea adsorbției selective. În astfel de procese de dedublare au fost folosiți mai ales doi adsorbanți, și anume cuarțul și amidonul. În nici un caz însă nu s-a observat o rezolvare completă.

Prin metoda adsorbției diferențiale, a antipozilor pe cuarț optic activ, au fost rezolvate multe combinații complexe, atât din categoria neelectrolitilor cât și din categoria electrolitilor.

Activitate configurațională

Pe baza cercetărilor efectuate, Dwyer și colaboratorii [14] ajung la concluzia că un electrolit ca azotitul de sodiu adăugat la soluția, conținând o pereche de ioni enantiomeri, alterează în aceeași măsură activitatea fiecăruia. Un electrolit care conține un ion optic activ, exercită însă efecte ușor diferite asupra celor doi ioni enantiomeri.

Dwyer a numit acest efect „activitate configurațională”. Esența acestei „activități configuraționale” constă în faptul că într-o înconjurare asimetrică, coeficienții de activitate ai izomerilor optici vor fi diferiți datorită diferenței în interacția lor, cu aceeași înconjurare asimetrică.

Cu alte cuvinte, presupunând că enantiomerii manifestă câmpuri electrice care se găsesc în raport obiect-imagine în oglindă, efectul activității configuraționale poate fi atribuit interacțiilor diferite ale câmpurilor electrice ale formelor dextro și levo — ale perechii de enantiomeri — cu câmpul ionului optic activ adăugat.

Această diferență de activitate se poate manifesta în două moduri: a) ca diferență de solubilitate și b) ca o deplasare a echilibrului între izomerii levo și dextro. Efectul de solubilitate a fost folosit pentru rezolvarea unor combinații complexe. Astfel, de exemplu, Dwyer a constatat că solubilitatea modifițiilor dextro și levo ale combinației $[\text{Ru}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_3$ este diferită în soluții diluate de d-bromocamfor sulfonat de amoniu sau d-tartrat de sodiu și potasiu.

Un efect asemănător a fost observat și pentru combinațiile $[\text{Ni}(\text{dipy})_3]\text{I}_2$ și $[\text{Co}(\text{acac})_3]$.

Acest efect de solubilitate a fost folosit și la rezolvarea unor racemici în prezența unui ion complex ca ion optic activ. Astfel dacă la soluția conținând combinația $[\text{Co en}_2\text{C}_2\text{O}_4]^+$ în prezență de $D\text{-}[\text{Co en}_3](\text{OAc})_3$ se adaugă treptat bromură de potasiu, se realizează precipitarea fracționată a combinației $[\text{Co en}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{Br}$. Prima fracțiune conține 90% $D\text{-}[\text{Co en}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{Br}$, optic pură, fracțiunile următoare sînt toate levo. Alți ioni optic activi ca

d-tartratul de antimonil, d-bromocamfor-sulfonat și d-camfor sulfonat, dau rezultate similare, dar mai puțin eficiente decât ionul $D-[Co en_3]^{3+}$.

La rezolvarea combinațiilor complexe a fost de asemenea folosit efectul ionului optic activ asupra deplasării echilibrului între izomerii levo și dextro. Astfel, Dwyer și Gyrfas au efectuat o rezolvare parțială a combinațiilor $[Co(acac)_3]$ și $[Cr(acac)_3]$ folosind ionul $D-[Co en_3]^{3+}$. S-a considerat că în prezența acestui ion, activitatea formei levo a combinațiilor $[M(acac)_3]$ este coborâtă sub aceea a modifiției dextro, ceea ce conduce la deplasarea echilibrului, pînă la egalarea activităților. Acest lucru determină un exces din modifiția levo, care printr-un tratament convenabil al soluției poate fi făcut să cristalizeze.

Din ideea „activității configuraționale” rezultă și alte tehnici de rezolvare a combinațiilor complexe ca, de exemplu, difuzia diferențială. Astfel s-au stabilit valori diferite pentru coeficienții de difuzie ai modifițiilor dextro și levo ai combinației $[Co en_3]Cl_3$.

De asemenea pe baza „activității configuraționale” apare posibilitatea unei separări parțiale ionoforetice a ionilor într-un mediu asimetric, dacă se presupune că acest efect este datorit unei diferențe în asocierea ionilor asimetrici cu mediul activ.

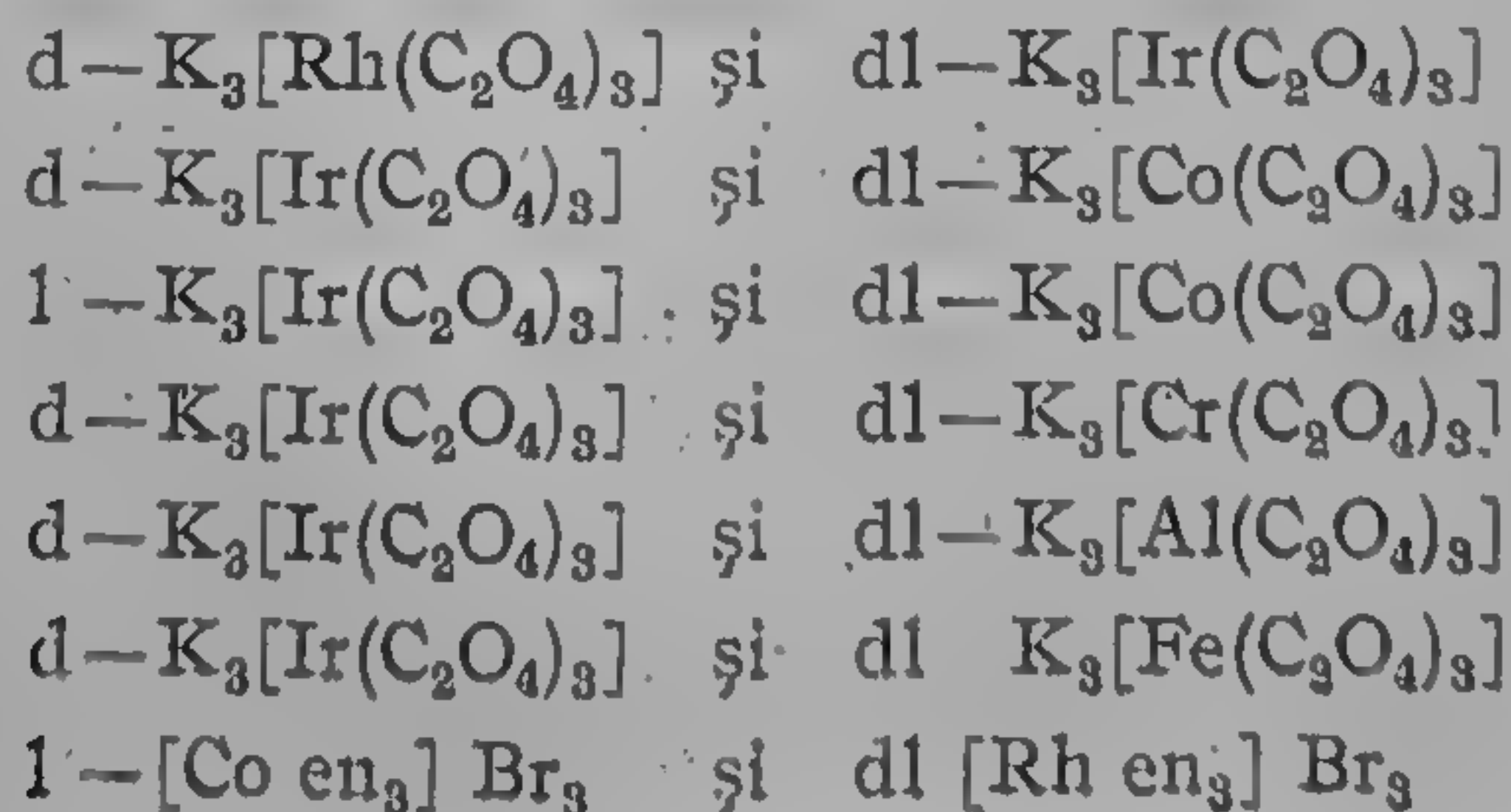
Metoda „racemaților activi”. Această metodă se bazează pe faptul că molecule cu configurații optice diferite, se pot asocia chiar dacă nu au compoziții identice. Astfel dacă o sare optic activă (*d*)B este amestecată cu sarea racemică analogă (*l,d*)A, izomorfă se separă uneori un racemic „activ” (*l*)A(*d*)B, în timp ce în soluție rămîne un exces de modifiție (*d*)A.

Termenul „racemic activ” este folosit datorită faptului că, afară de cazul în care componenții au rotații opuse și egale, un astfel de racemic are o activitate optică care rezultă din compensarea incompletă a rotațiilor, egală aproximativ cu suma algebrică a acestor rotații.

Folosind această metodă, Delépine (1934) a dedublat un număr mare de combinații complexe izomorfe în special de tipul $[M(C_2O_4)_3]^{3-}$, unde $M^{III} = Co, Rh, Ir, Cr$.

Cu toate acestea, metoda este aplicabilă numai dacă componenta mai puțin solubilă este „racematul activ”.

Delépine verifică această idee prin studierea următoarelor sisteme:



Cristalizarea preferențială

Principiul acestei metode este asemănător aceluia după care are loc depunerea unei substanțe dintr-o soluție suprasaturată la adăugarea unui cristal din această substanță, sau dintr-o substanță izomorfă. Folosind acest procedeu, Werner și Bosshart au realizat dedublarea combinațiilor $[\text{Co en}_2\text{C}_2\text{O}_4]^+$, $[\text{Cr en}_2\text{C}_2\text{O}_4]^+$ și $[\text{Co en}_2(\text{NO}_2)_2]^+$. Astfel, dacă la o soluție concentrată de $[\text{Co en}_2\text{C}_2\text{O}_4]^+$ racemică, se adaugă un cristal de $\text{D}-[\text{Co en}_2\text{C}_2\text{O}_4]^+$, se separă modificarea $\text{D}-[\text{Co en}_2\text{C}_2\text{O}_4]^+$, iar în filtrat predomină $\text{L}-[\text{Co en}_2\text{C}_2\text{O}_4]^+$.

S-a observat că pentru realizarea dedublării unei combinații complexe pe această cale, nu este necesar să se folosească drept cristal de însămânțare un antipod al substanței respective, ci se poate folosi și un cristal al unei combinații izomorfe. Combinațiile $[\text{Co en}_2(\text{NO}_2)_2]^+$ și $[\text{Cr en}_2\text{C}_2\text{O}_4]^+$ au fost rezolvate, folosind drept cristal de însămânțare $\text{D}-[\text{Co en}_2\text{C}_2\text{O}_4]^+$.

Sinteze parțial asimetrice

În unele cazuri este posibil de a obține randamente mari dintr-un izomer pe cheltuiala celuilalt, prin prepararea sau izomerizarea unei combinații în prezența agentului de rezolvare. O astfel de sinteză asimetrică a fost observată de Werner la rezolvarea combinației $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ cu ajutorul 1-strichninei. Din soluție apoasă el obține diastereoizomerul $(l)\text{-(str H)}_3\text{-(D)-}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$. Dintr-o soluție alcoolică însă se obține numai diastereoizomerul care conține ionul levo sub forma $\text{K}(l)\text{-(str H)}_2\text{-(L)-}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$. Astfel, folosind ca agent de dedublare 1-strichnina pot fi obținute ambele modificări optice ale ionului complex considerat, în funcție de mediu în care are loc reacția. Această comportare se explică pe baza solubilităților diferite ale diastereoizomerilor în solvenții respectivi ca și a interconversiei rapide a izomerilor. Depunerea unui antipod sub forma sării lui de strichnină determină o deplasare a echilibrului.

Restabilirea acestui echilibru, prin conversia antipodului care formează diastereoizomerul mai solubil, este determinată de labilitatea optică a combinației respective. Depunerea în continuare a antipodului mai puțin solubil și conversia pentru menținerea echilibrului —, a celuilalt antipod explică faptul că se obține numai antipodul puțin solubil. Cu alte cuvinte realizarea unor astfel de sinteze parțial asimetrice sau „transformări asimetrice de ordinul al doilea”, cum sînt uneori numite, este condiționată, pe lângă diferența în solubilitate a diastereoizomerilor, de labilitatea optică a combinației.

În același mod, Dwyer și Gyarfás au dedublat ionul complex $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$. Dintr-o soluție conținând combinația racemică și un exces de *d*-tartrat de antimonil, toată combinația se depune sub forma $\text{L}-[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{-d-(SbOC}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2$.

Folosind o metodă asemănătoare, au fost obținute randamente mari în unul din izomeri și pentru combinațiile $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{dipy})_3]^{2+}$ și $[\text{Fe}(\text{dipy})_3]^{2+}$.

Labilitatea optică, necesară aplicării unei astfel de metode poate fi uneori impusă. În aceste cazuri, dedublarea poate fi realizată printr-o combinație asemănătoare a racemizării și cristalizării selective a unuia din cei doi diastereoizomeri. Astfel după îndepărtarea din soluție a diastereoizomerului $D\text{-}[\text{Co en}_3]\text{Cl-d-tartrat}$, precipitat prin adăugarea d-tartratului la soluția conținând $[\text{Co en}_3]\text{Cl}_3$ racemică, poate fi provocată racemizarea izomerului levo, rămas în soluție prin adăugarea unei sări a cationului complex $[\text{Co en}_3]^{2+}$. Acest lucru se explică prin faptul că datorită labilității ionului complex de cobalt bivalent în soluție, are loc cu transfer de electroni $[\text{Co en}_3]^{2+} - [\text{Co en}_3]^{3+}$, ceea ce conferă o labilitate vizibilă speciilor de cobalt trivalent. Deoarece în urma acestui proces se produce izomer dextro, are loc separarea continuă a diastereoizomerului greu solubil.

f. CONFIGURAȚIA IZOMERILOR OPTICI

Un aspect deosebit de important al stereochemiei combinațiilor complexe optic active — neîntâlnit la alte combinații — este acela referitor la configurațiile lor relative și absolute.

Deși puterea rotatorie a unei substanțe optic active are o contribuție importantă la rezolvarea unor aspecte ale stereochemiei acestor combinații, prin ea însăși puterea rotatorie, nu permite determinarea configurației acestora. Structura substanțelor optic active, în special a celor organice, a fost dedusă, în general, prin analogie cu molecule, a căror stereochemie a fost determinată față de modele de bază. În acest scop au fost folosite degradările chimice, care sînt foarte laborioase. S-au stabilit și o serie de reguli care să ușureze atribuirea configurației relative ale centrilor asimetrici, cînd degradările sînt dificile s-au imposibile. Aceste reguli trebuie aplicate însă cu mare atenție, deoarece ele nu sînt valabile în toate cazurile. Reiese că determinarea configurației substanțelor optic active este o problemă foarte dificilă.

În ceea ce privește combinațiile complexe optic active, nu numai că determinarea configurației lor absolute pe baza considerațiilor chimice este imposibilă, dar chiar analiza configurației lor relative este dificilă, din cauza inversiilor configuraționale posibile în timpul unui proces de substituție.

Calcularea teoretică a puterii rotatorii a unei configurații date și compararea cu valoarea experimentală nu constituie o cale suficient de clară și sigură. Pe lîngă aceasta, cu excepția unei lucrări recente a lui Moffitt, în domeniul combinațiilor complexe nu au fost întreprinse astfel de calcule. Această lucrare consideră puterea optică rotatorie a combinațiilor complexe ale metalelor tranziționale de tipul $[\text{M}(\text{AA})_3]$ folosind teoria cîmpului cristalin.

Datorită faptului că metodele cele mai frecvent folosite în atribuirea configurației combinațiilor complexe optic active se bazează pe

îstudiul unor fenomene ca dispersie rotatorie (DR) și dicroism circular (DC), și cele ce urmează vor fi discutate particularitățile importante ale acestor fenomene.

Puterea rotatorie optică a unei substanțe exprimate prin rotația ei specifică este definită prin expresia obișnuită $[\alpha]_{\lambda}^T = 100 \alpha / lc$, unde α este rotația observată în grade, c reprezintă grame de substanță în 100 ml de soluție, l lungimea drumului, în dm. Pentru o lungime de undă dată a luminii polarizate $[\alpha]$ este o constantă caracteristică a substanței, care poate avea valori pozitive sau negative. Pentru compararea puterilor rotatorii ale diferitelor substanțe, mult mai importantă, este rotația moleculară $[M]_{\lambda}^T$, definită prin expresia $[M]_{\lambda}^T = M [\alpha]_{\lambda}^T / 100$, în care M este greutatea moleculară.

S-a constatat că puterea rotatorie a unei substanțe optic active variază cu lungimea de undă, a luminii polarizate, folosită pentru determinarea ei. Acest efect a fost numit dispersie rotatorie optică (D.R.O.). S-a ajuns astfel la concluzia că dispersia rotatorie este o caracteristică mult mai importantă a unei substanțe optic active decât puterea rotatorie determinată la o lungime de undă dată.

Fresnell a atribuit rotația optică, indicilor de refracție diferiți ai mediului optic activ pentru lumina circular polarizată drept și stîng:

$$\alpha = (n_l - n_r) \pi / \lambda,$$

unde λ este lungimea de undă a luminii incidente, n_l și n_r , indicii de refracție pentru lumina polarizată circular drept și stîng și α rotația.

Lumina plan polarizată poate fi rezolvată în două componente polarizate circular drept și stîng, cu amplitudini egale. Conform teoriei propuse inițial de Fresnell, într-un mediu optic activ, componentele circular polarizate stîng și drept ale luminii plan polarizate se deplasează cu viteze inegale și la ieșire și recombinație, planul de polarizare este rotit față de planul inițial printr-un unghi oarecare.

Interacția între o rază monocromatică a luminii naturale și o substanță poate fi caracterizată prin două variabile, și anume indicele de refracție n și coeficientul de extincție χ . Coeficientul de absorbție ϵ este legat de χ prin relația:

$$\epsilon = \frac{4\pi\chi}{\lambda} \cdot \log e$$

Mărimile n și ϵ sînt două caracteristici importante ale substanței respective.

La interacția luminii polarizate circular cu o substanță optic activă, cele două variabile n și χ au valori diferite în funcție de direcția de rotație a luminii. În acest caz, interacția este caracterizată prin patru coeficienți, și anume n_l , n_r , χ_l și χ_r , practic prin diferențele $n_l - n_r$ și $\chi_l - \chi_r$ și prin mediile lor aritmetice $n_m = \frac{n_l + n_r}{2}$ și $\chi_m = \frac{\chi_l + \chi_r}{2}$. Coeficienții n_l , n_r , χ_l și χ_r variază de asemenea cu lungimea de undă.

Ca și indicele de refracție obișnuit, diferența între cei doi indici de refracție ($n_l - n_r$) și prin urmare rotația specifică variază cu lungimea de undă a luminii.

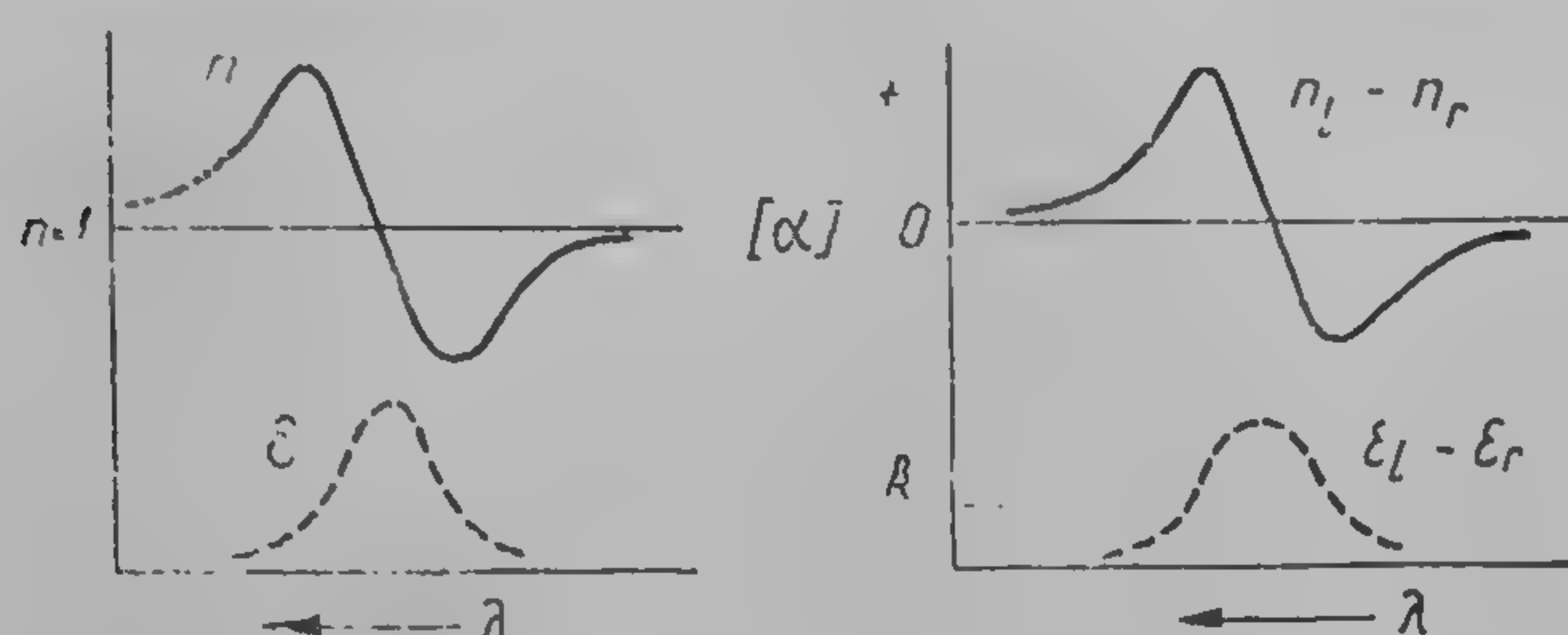


Fig. 19. Reprezentarea schematică a variației indicelui de refracție și a coeficientului de absorbție, cu lungimea de undă.

După cum reiese din figură 19, curba care reprezintă variația rotației optice cu lungimea de undă, este foarte asemănătoare aceleia obținută pentru indicele de refracție.

În vecinătatea și în interiorul unei benzi de absorbție se constată o variație pronunțată a rotației optice. În afara acestei regiuni, variația observată în rotația specifică este regulată, deși nu complet liniară, și anume crește cu descreșterea lungimii de undă a luminii. Se constată de asemenea că în vecinătatea și în interiorul benzilor de absorbție, o substanță optic activă, absoarbe în mod diferit lumina polarizată circular drept și stâng. Acesta este fenomenul de dicroism circular.

Dacă ϵ_l și ϵ_r reprezintă coeficienții moleculari de absorbție pentru formele de lumină stâng și drept polarizată, diferența $\epsilon_l - \epsilon_r$ este o măsură a intensității dicroismului circular. Pentru o structură care posedă un centru sau un plan de simetrie $\epsilon_l = \epsilon_r = \epsilon$.

(Cînd pentru măsurători se folosește lumina plan-polarizată sau lumina naturală se determină un coeficient mediu $\epsilon_m = \frac{\epsilon_l + \epsilon_r}{2}$).

Fenomenul de dicroism circular este strîns înrudit cu absorbița luminii.

Diferența, $\Delta\epsilon = \epsilon_l - \epsilon_r$, care se întrebuintează în acest caz ca variabilă, și care reprezintă o caracteristică moleculară în exact același sens ca și ϵ , variază cu lungimea de undă și poate fi pozitivă sau negativă. Pentru o tranziție optică simplă, curba $\Delta\epsilon = f(\lambda)$ are forma unui clopot, și este foarte asemănătoare aceleia obținută în spectografia cu lumina ordinară (fig.19).

De altfel, acest lucru nu este surprinzător, deoarece $\Delta\epsilon$ reprezintă diferența între două curbe de absorbție.

Asemănător coeficienților ϵ_l și ϵ_r , $\Delta\epsilon$ are valori importante numai în regiunea lungimilor de undă, apropiate de maximul de absorbție al cromoforului. Datorită acestui fapt, cu ajutorul dicroismului circular, se poate analiza numai asimetria cromoforului respectiv.

O consecință a absorbției diferențiale ($\epsilon_l - \epsilon_r$) este că după trecerea printr-un mediu absorbant optic activ, cele două componente circulare nu mai au amplitudini egale. La recombinație, ele formează lumina polarizată eliptic.

De altfel, Jaeger a sugerat încă din 1937, ideea că numai diastereoizomerii izomorfi pot fi folosiți pentru compararea configurațiilor.

Neconcordanțele observate între rezultatele obținute prin metoda diastereoizomerilor mai puțin solubili a lui Werner și celelalte metode folosite la determinarea configurației combinațiilor complexe optic active, pot fi eliminate dacă se ține seama de faptul că ele sînt generate de natura inexactă a acestei metode.

De aceea, autorii menționați mai sus propun (după Jaeger) regula revăzută, și anume, „dacă doi ioni formează cu același agent de dedublare, diastereoizomerii mai puțin solubili izomorfi, aceștia au configurații înrudite”. În această formă, metoda este deosebit de utilă, deoarece procură mijlocul cel mai rapid, de corelare a configurației unor combinații complexe analoge ale diferitelor metale.

Metoda racemaților activi

Metoda racemaților activi a lui Delèpine a permis stabilirea unor relații structurale între combinații complexe foarte asemănătoare.

În general, modificarea racemică a unei combinații complexe poate să existe în stare solidă în trei forme, și anume: *a*) ca un compus racemic, *b*) ca un amestec racemic și *c*) ca o soluție solidă racemică.

Într-un compus racemic, fiecare cristal individual conține cantități egale de izomeri dextro și levo. Aceste cristale au proprietăți fizice diferite de acelea ale antipozilor individuali. Într-un amestec racemic, fiecare cristal unic este în întregime fie dextro, fie levo. Într-o soluție solidă racemică, cristalele individuale conțin cantități variabile de izomeri dextro și levo.

Încă înainte de 1921, Delèpine a sugerat că substanțele optic active asemănătoare care formează cristale izomorfe au aceeași configurație relativă independent de rotația lor optică. Aceasta a condus la metoda racemaților activi a lui Delèpine.

Dacă racemicul unei substanțe, reprezentat prin (1d) A, formează, cu antipodul dextro al unei substanțe asemănătoare (d) B, un racemic optic activ de forma (1) A (d) B, atunci antipodul (d) B, care înlocuiește pe (d) A în faza racemat, are aceeași configurație ca aceasta. Acest lucru e valabil — după cum observă Delèpine — pentru cazurile în care „racematul activ” este fie compus racemic, fie o soluție solidă racemică.

Folosind această metodă Delèpine a arătat că $L-K_3[Ir(C_2O_4)_3]$ și $D-K_3[Rh(C_2O_4)_3]$; $D-K_3[Ir(C_2O_4)_3]$ și $D-K_3[Co(C_2O_4)_3]$ și $D-K_3[Ir(C_2O_4)_3]$ și $L-K_3[Cr(C_2O_4)_3]$ formează compuși racemici sau soluții solide racemice optic active. Acest lucru a condus la concluzia că antipozii: $D-K_3[Co(C_2O_4)_3]$, $L-K_3[Cr(C_2O_4)_3]$, $L-K_3[Ir(C_2O_4)_3]$ și $L-K_3[Rh(C_2O_4)_3]$ au aceeași configurație.

În același mod au fost corelate configurațiile unui număr mare de combinații complexe. Cu toate acestea, metoda este aplicabilă numai în cazurile în care componentul cel mai puțin solubil este un compus racemic.

Dispersia rotatorie și configurația

Deoarece în combinațiile complexe optic active ale metalelor tranziționale, ionul metalic central este în același timp un centru cromofor și un centru de disimetrie, este de așteptat ca unele din benzile de absorbție ale cromoforului să fie optic active. Datorită acestui fapt, între spectrele de absorbție ale combinațiilor complexe optic active și rotația optică a acestora există o anumită corelație.

Astfel, de exemplu, pentru ionul $D-[Co en_3]^{3+}$, care are două benzi optic active la 470 și 218 $m\mu$, curba de dispersie rotatorie (fig. 20) reprezintă o combinație a celor două curbe de dispersie rotatorie individuale care rezultă din aceste tranziții active.

Folosirea curbelor de dispersie rotatorie, la atribuirea configurației relative a combinațiilor complexe se bazează pe faptul că pentru enantiomerii acestor combinații, curbele de dispersie rotatorie se găsesc între ele în același raport ca și enantiomerii înșiși, adică una reprezintă imaginea în oglindă a celeilalte, cum se indică în figura alăturată (fig. 21) prin curbele (a) și (b).

Folosirea dicroismului circular în atribuirea configurației relative a combinațiilor complexe optic active se bazează pe faptul că un „efect Cotton” de

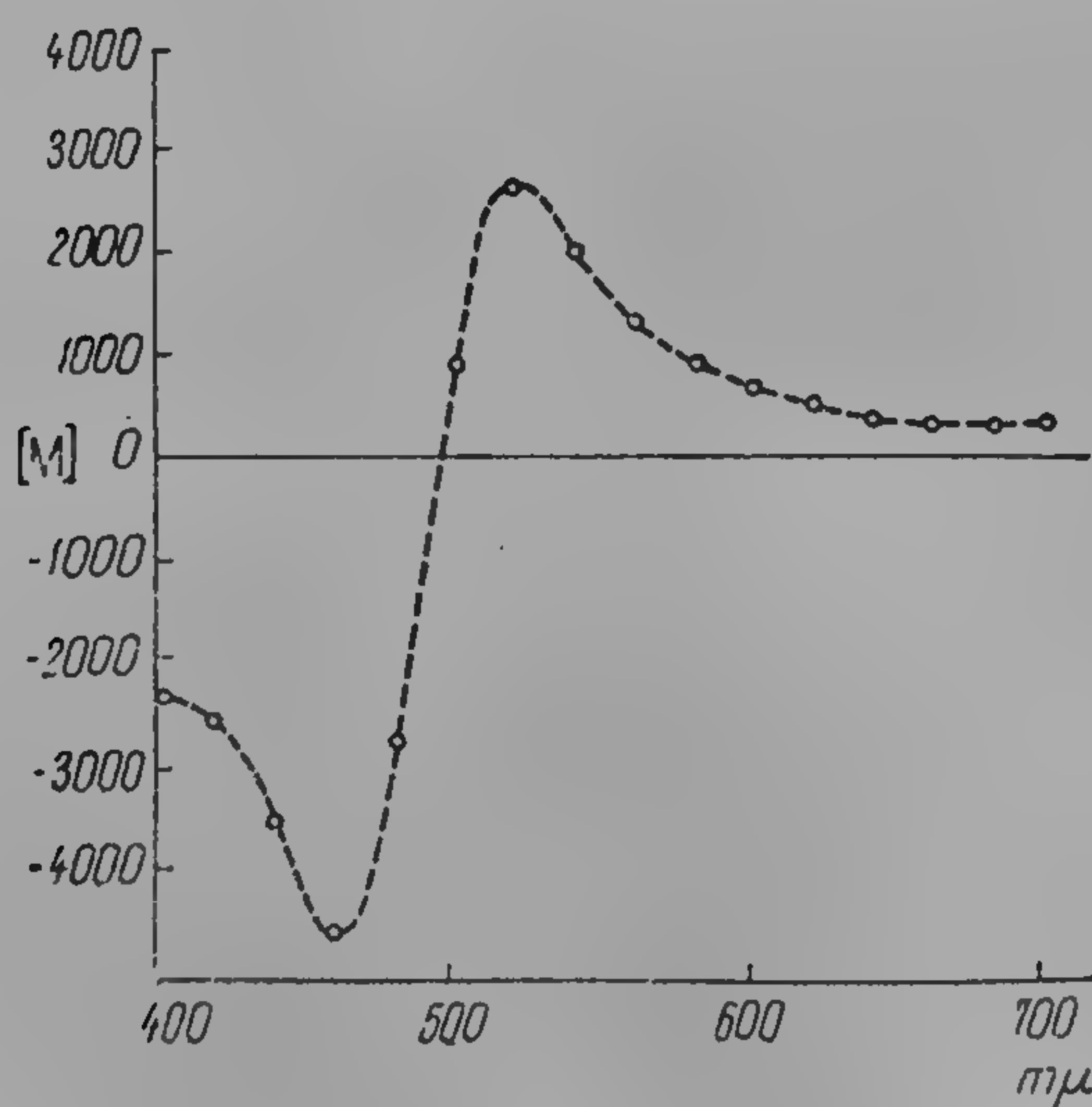


Fig. 20. Curba de dispersie rotatorie a ionului $D-[Co en_3]^{3+}$.

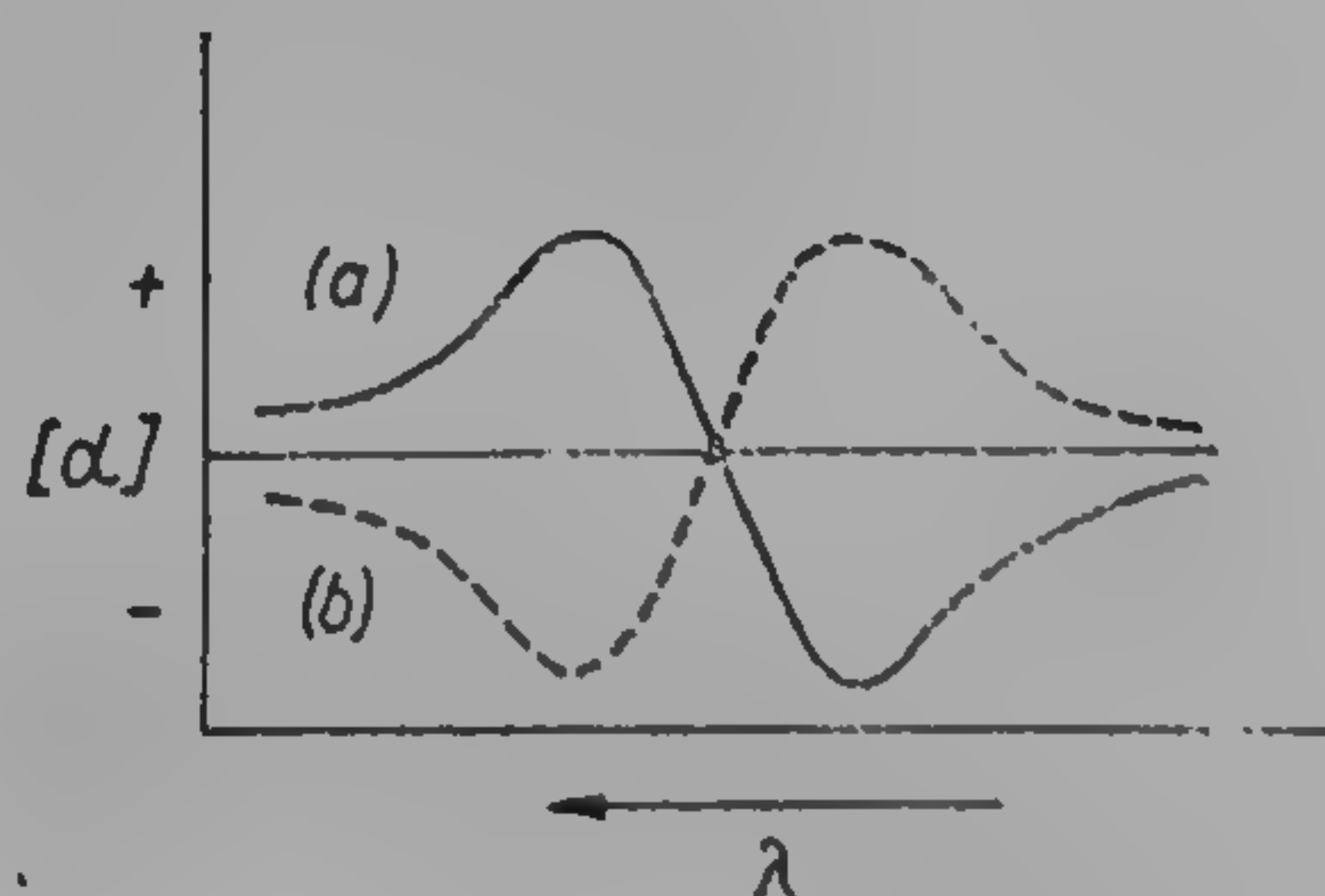


Fig. 21. Curbele de dispersie rotatorie pentru doi enantiomeri.

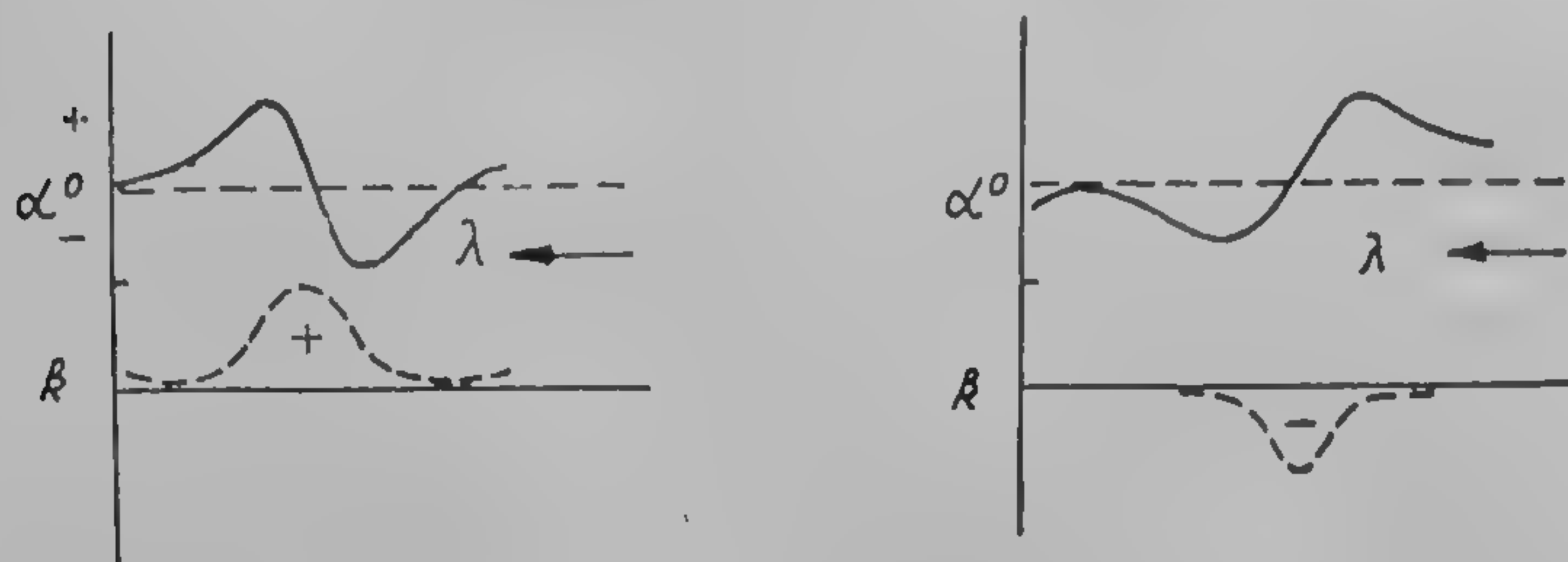


Fig. 22. Curbele de dispersie rotatorie și dicroism circular pentru un cromofor levo și pentru un cromofor dextro.

același semn la benzi de absorbție corespunzătoare, pentru combinații asemănătoare, indică aceeași configurație a acestora; în timp ce combinații asemănătoare, cu efect Cotton diferit, au configurații opuse. Semnul dicroismului circular, asociat cu curba de dispersie rotatorie, este fie plus, fie minus (fig. 22).

Din cele de mai sus, reiese că efecte Cotton de același semn, pentru tranziții electronice corespunzătoare în combinații complexe analoge, indică aceeași configurație optică.

Combinații complexe analoge din acest punct de vedere sînt considerate acelea care au aceeași simetrie, aceeași configurație electronică și aceleași nivele energetice. Pentru combinațiile cu configurație $(t_{2g})^6$, în general mai bine studiate, tranziția cea mai indicată pentru a fi folosită în acest sens este tranziția ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g} (O_h)$ atribuită cîmpului liganzilor, care apare la lungimi de undă mari.

Dacă combinațiile care se compară sînt foarte asemănătoare în sensul indicat mai sus, se poate presupune că proprietățile lor spectroscopice vor fi de asemenea asemănătoare și prin urmare compararea efectelor Cotton permite stabilirea configurației lor relative.

Dicroismul circular dă, în general, informații mult mai detaliate decît dispersia rotatorie. Cu toate acestea, în cazurile în care prima bandă de absorbție activă, care în mod frecvent apare în domeniul vizibil sau ultraviolet apropiat, este relativ izolată, curba de dispersie rotatorie poate fi suficientă pentru atribuirea configurației. Devieri de la simetria cubică însă duc, după cum se știe la scindări suplimentare, ceea ce complică în unele cazuri situația.

De asemenea dacă se compară combinații ale aceluiași ion central cu liganzi de același tip, curbele de dispersie rotatorie sînt, în general, suficiente.

Curba de dicroism circular este în special indicată pentru cazurile în care datorită unui număr de benzi de absorbție care se suprapun parțial, curba

de dispersie rotatorie este complicată. Aceasta se explică prin faptul că pentru o anumită tranziție, dicroismul circular are fie semnul pozitiv, fie negativ, în timp ce pentru aceeași tranziție dispersia rotatorie prezintă ambele semne.

Deși mulți cercetători au studiat curbele de D.R. ale combinațiilor complexe, cel care a aplicat în mod sistematic această tehnică este Mathieu. El a stabilit că această metodă este extrem de folositoare în compararea configurațiilor combinațiilor complexe analoge ca și în studierea oricăror schimbări în configurație, în timpul reacțiilor de substituție ale acestora.

Pe baza asemănării curbelor de dispersie rotatorie ale combinațiilor $D-[Co en_3]Br_3$, $D-[Cr en_3]J_3$, $L-[Rh en_3]J_3$ și $L-[Ir en_3]Br_3$, Mathieu ajunge la concluzia că acestea au aceeași configurație.

La aceeași concluzie s-a ajuns și prin metoda solubilității a lui Werner.

De asemenea, Delèpine și Charonnat au stabilit că $L-[Co en_3]Br_3$ și $L-[Rh en_3]Br_3$ formează un racemat activ, ceea ce înseamnă că $D-[Co en_3]Br_3$ și $L-[Rh en_3]Br_3$ au aceeași configurație. Toate cele trei metode conduc astfel la același rezultat, și anume că ionii $D-[Co en_3]^{3+}$, $D-[Cr en_3]^{3+}$, $L-[Rh en_3]^{3+}$ și $L-[Ir en_3]^{3+}$ au aceeași configurație.

Mathieu a folosit aceeași metodă pentru a confirma concluziile la care a ajuns Werner pe baza metodei solubilității pentru alte combinații. Cercetînd o serie de reacții de substituție la care participă combinații complexe optic active, Werner a stabilit că în unele din aceste reacții, deși semnul rotației se schimbă, configurația produsului rezultat rămîne aceeași.

Astfel datorită faptului că cei trei cationi complecși care participă la reacția:

$L-[Co en_2Cl_2]^+ \xrightarrow{KSCN} L-[Co en_2ClNCS]^+ \xrightarrow{NaNO_2} D-[Co en_2NC SNO_2]^+$ au curbe de D.R. analoge cum se poate vedea din diagrama alăturată (fig. 24) li se atribuie aceeași configurație.

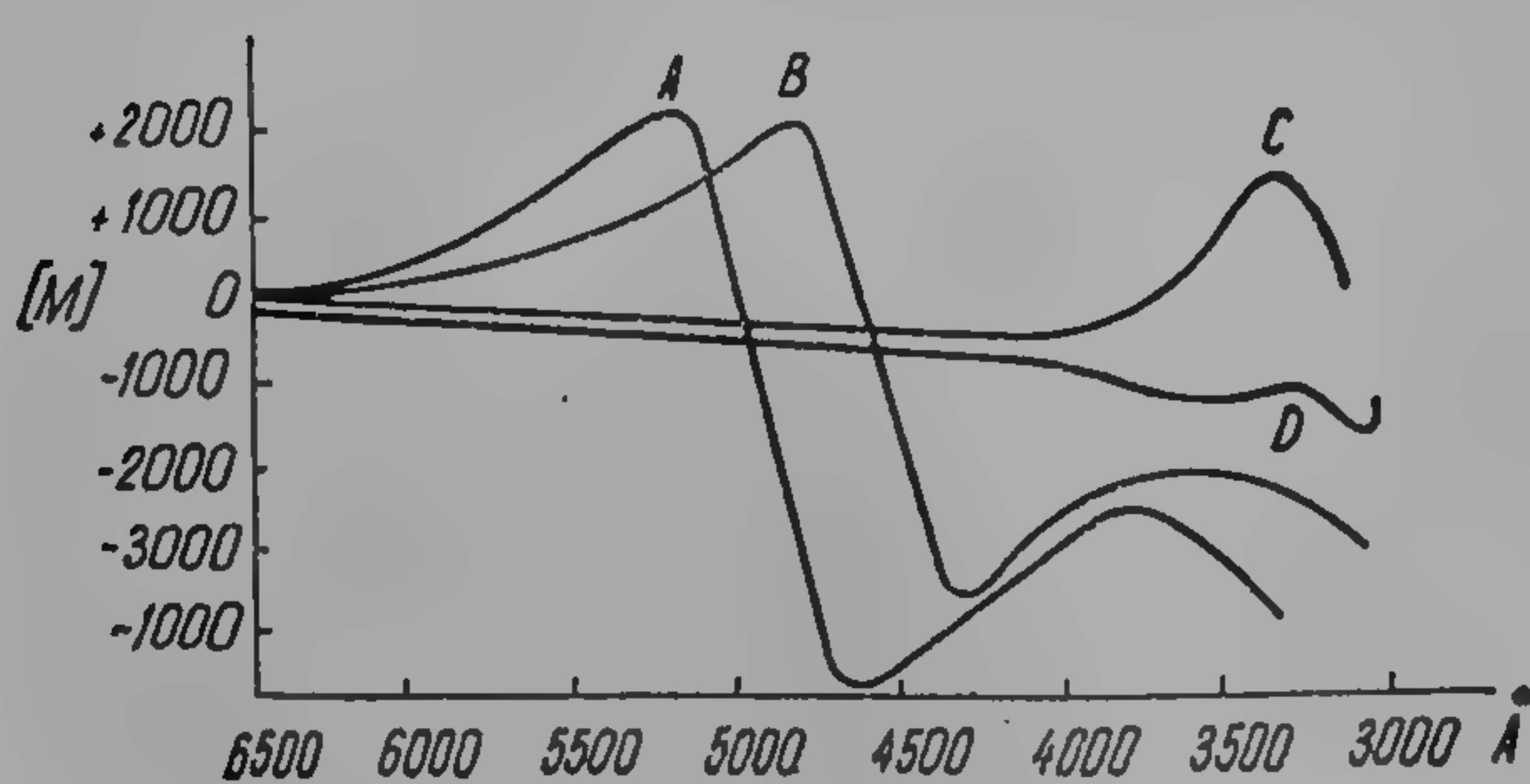


Fig. 23. Curbele de dispersie rotatorie ale combinațiilor:
(A) $D-[Co en_3]Br_3$; (B) $D-[Cr en_3]J_3$; (C) $L-[Rh en_3]J_3$; (D) $L-[Ir en_3]Br_3$.

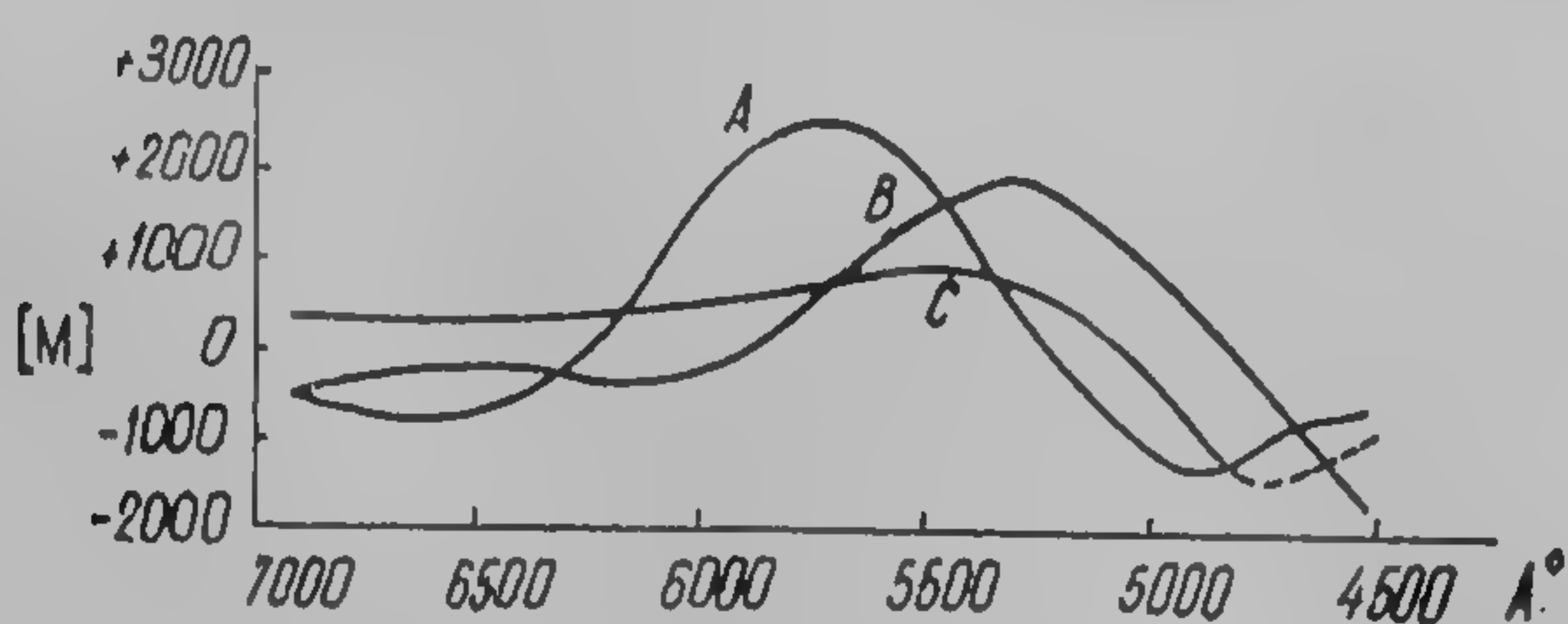


Fig. 24. Curbele de dispersie rotatorie ale combinațiilor: (A) $L-[Co(en)_3]Cl^+$; (B) $L-[Co(en)_2ClNCS]^+$; (C) $D-[Co(en)_2NCSNO_2]^+$

Configurația absolută

Prefixele dextro și levo, folosite pentru caracterizarea combinațiilor complexe optic active, indică numai semnul rotației, fără să spună nimic despre configurația lor absolută.

Determinarea configurației absolute — chiar pentru cel mai simplu enantiomer — este o problemă extrem de dificilă, ceea ce justifică faptul că diferitele teorii care au încercat să rezolve această problemă, au condus uneori la configurații opuse pentru același enantiomer.

În 1951, Bijvoet [16] introduce ca un mijloc de determinare a configurației absolute a antipozilor optici, metoda difracției anormale a razelor X. Analiza de raze X normală nu permite distingerea antipozilor optici. Dacă însă sînt folosite raze X, de o anumită lungime de undă, care excită numai unul din atomii forme enantiomere (adică frecvența radiației incidente este aproape de aceea care excită electronii K ai acestui atom) are loc o difracție anormală. În felul acesta sînt introduse la atomul respectiv alte deplasări de fază decît cele obișnuite; deplasări care sînt diferite pentru cele două forme. Acest lucru este echivalent cu diferențe vizibile în lungimea drumului real și în intensitățile de reflexie pentru cele două modifiții.

Deoarece se poate stabili prin calcul pentru care din cele două configurații, dextro sau levo, intensitatea unei anumite reflexii va crește și pentru care va descrește determinarea acestei reflexii anormale face posibilă atribuirea configurației.

Prima combinație complexă a cărei configurație absolută a fost determinată prin această metodă a difracției anormale a razelor X este $(+)[Co(en)_3]^{3+}$ [7] care pe baza acestor determinări este reprezentată ca $D-(+)[Co(en)_3]^{3+}$.

Efectuînd un tratament Bijvoet analog asupra izomerului stabil al combinației $[Co(l-pn)_3]Br_3$, Saito și colaboratorii [7] stabilesc configurația absolută a acestuia pe care o reprezintă ca $L-(-)[Co(l-pn)_3]^{3+}$.

Pe baza configurației absolute a ionului complex $(+)[Co(en)_3]^{3+}$ și a unor studii de dispersie rotatorie se poate atribui configurația altor combinații complexe optic active.

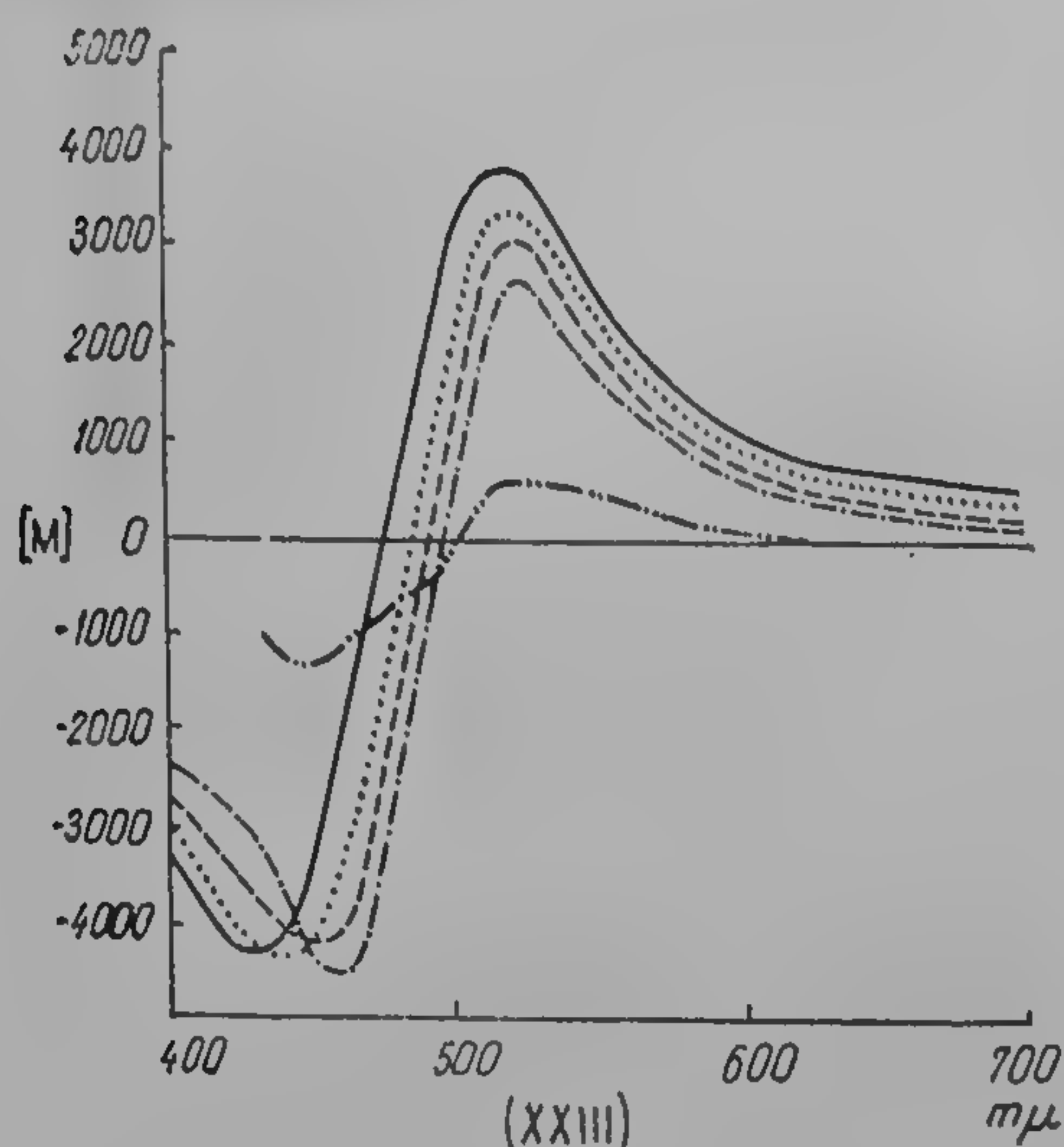


Fig. 25. Curbele de dispersie rotatorie ale izomerilor D ai următorilor ioni:

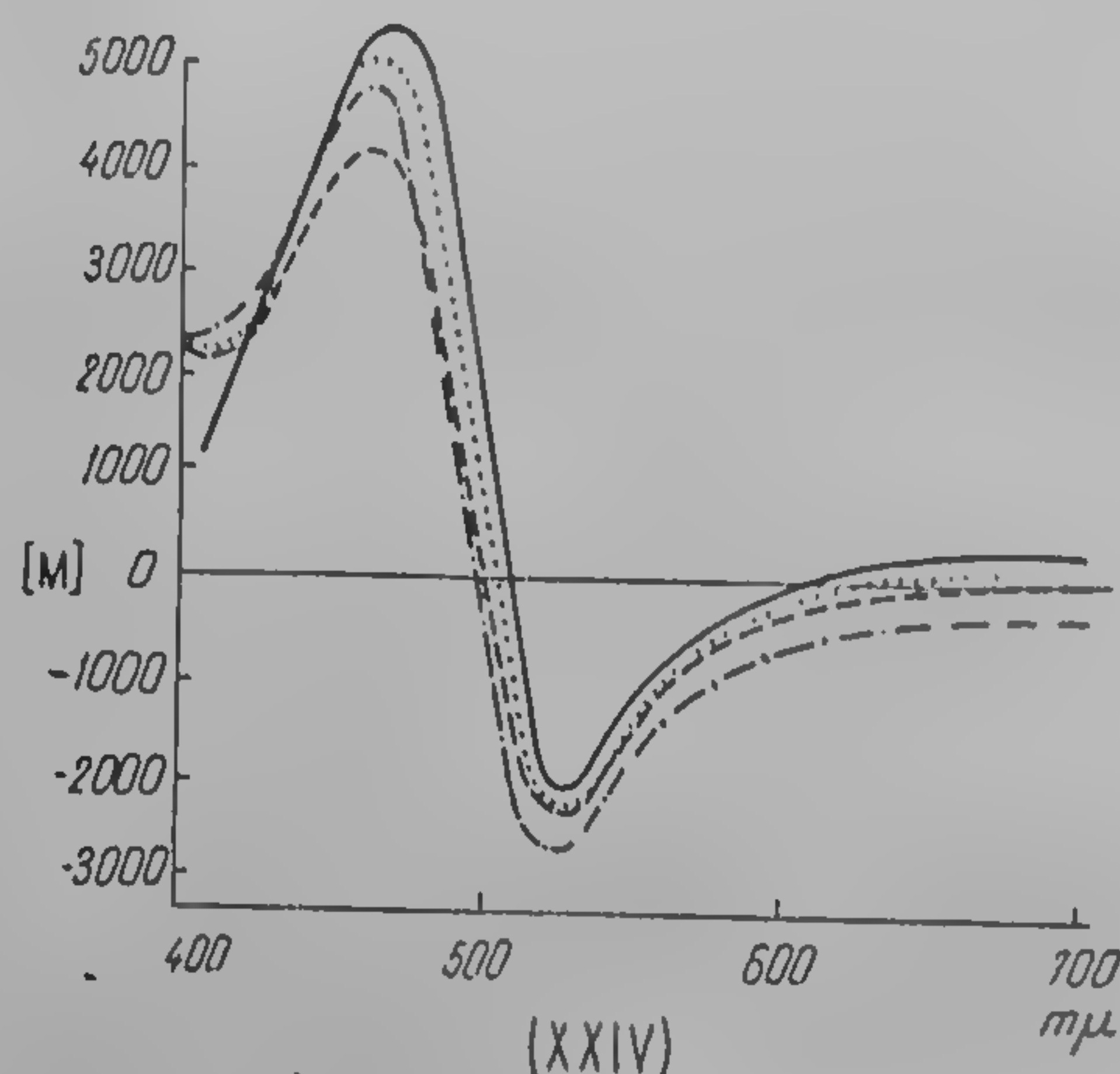
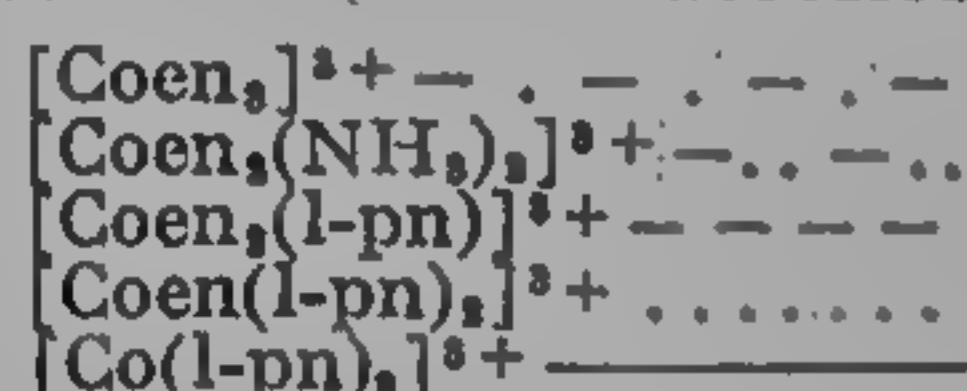
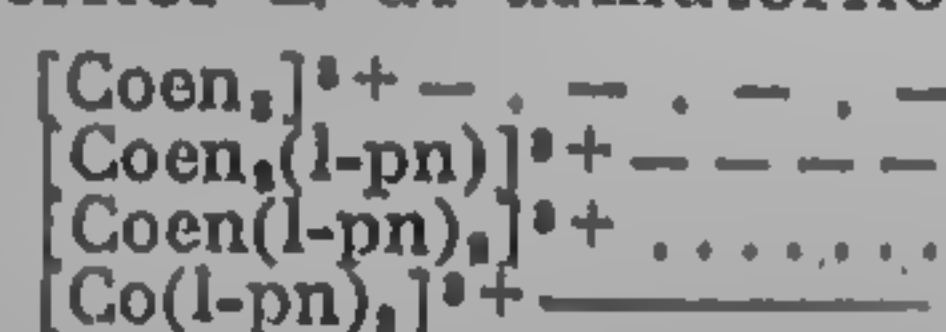


Fig. 26. Curbele de dispersie rotatorie ale izomerilor L ai următorilor ioni:



Cu toate acestea, raportarea configurației combinațiilor altor metale la configurația $D-[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ pare puțin indicată, cu excepția, poate, a combinațiilor de rodiiu și iridiu, pentru care prima bandă optic activă este atribuită aceleiași tranziții, anume ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$.

Datele experimentale existente arată astfel de relații.

Astfel asemănarea curbelor de dispersie rotatorie pentru cationii: $(+)[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, $(+)[\text{Co}(\text{l-pn})\text{en}_2]^{3+}$, $(+)[\text{Co}(\text{l-pn})_2\text{en}]^{3+}$ și $(+)[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)_2]^{3+}$ (fig. 25) indică pentru toate aceste combinații, aceeași configurație ca aceea stabilită pentru combinația $D(+)[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$. Curbele de dispersie rotatorie ale izomerilor L sînt practic imagini în oglindă ale curbelor obținute pentru izomerii D (fig. 26).

- [1] Lee, C. S., Garton, E. M., Neuman, H. M. și Hunt, H. R. *Inorg. Chem.*, 8, 1397, (1966).
- [2] Sargeson, A. M. și Searle, G. H. *Inorg. Chem.*, 6, 787, (1967).
- [3] Collins, J., Dwyer, F. P. și Lions, F. J. *Am. Chem. Soc.*, 74, 3134, (1952).

- [4] Dwyer, F. P., Gill, N. S., Gyarfás, E. C. și Lions, F. *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 4188, (1952); 75, 2443, (1953).
- [5] Das B. Sarma și Bailar, J. C. *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 5476, (1955).
- [6] Busch, D. H. și Bailar, J. C. *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 4574, (1953); 76, 5352, (1954).
- [7] Saito, Y., Nakatsu, K., Shiro, M. și Kuroya, H. *Acta Cryst. Camb.*, 8, 729, (1955); *Bull. Chem. Soc. Japan*, 36, 1543, (1963).
- [8] Halpern, B., Sargeson, A. M. și Turnbull, K. R. *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 4630, (1966).
- [9] Buckingham, D. A., Marzilli, L. G. și Sargeson, A. M. *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 825, (1967); *Inorg. Chem.*, 6, 1032, (1967).
- [10] Kuelber, J. R. și Bailar, J. C. *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 3535, (1952).
- [11] Dwyer, F. P. și Sargeson, A. M. *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 5272, (1959); 81, 5269, (1959) *J. Phys. Chem.*, 65, 1892, (1961).
- [12] Dwyer, F. P. și Mellor, D. P. *Chelating agents and metal chelates*. Academic Press New York and London, 1964, p. 202.
- [13] Dwyer, F. P. și Sargeson, A. M. *J. Phys. Chem.*, 60, 1331, (1956).
- [14] Dwyer, F. P., Gyarfás, E. C. și Dwyer, O., *Nature*, 167, 1036, (1951).
- [15] Garbett, K. și Gillard, R. D. *J. Chem. Soc.*, (1966), 802.
- [16] Bijvoet, J. M. *Nature*, 168, 271, (1951).

4. IZOMERIA DE LEGĂTURĂ

Izomeria de legătură apare la combinațiile complexe care conțin în sfera lor de coordinare liganzi monodentați bifuncționali ca NO_2^- , SCN^- , SeCN^- etc., care se pot lega la atomul metalic central fie printr-un atom, fie printr-altul. Astfel, ionul NO_2^- se poate lega atât prin azot cât și prin oxigen, SCN^- , prin sulf sau prin azot, SeCN^- , prin selen sau prin azot.

Natura ambidentată a acestor liganzi a stimulat în ultima vreme un număr considerabil de cercetări asupra combinațiilor complexe ale metalelor tranziționale.

Aceste cercetări sînt orientate atât în sensul elucidării factorilor care influențează modul de legare al liganzilor menționați, într-o combinație complexă dată, cât și în sensul dezvoltării metodelor fizico-chimice folosite pentru atribuirea modului de legătură.

a. NITRO- ȘI NITRITO-COMBINAȚII

Primul ligand la care s-a pus în evidență posibilitatea de a genera acest tip de izomerie în combinațiile complexe a fost ionul NO_2^- , iar primii izomeri de legătură au fost relatați în 1893 de Jorgensen [1], care a reușit să izoleze nitro- și nitrito-pentamina de cobalt $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$ și $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$.

Cele două combinații se deosebesc între ele atât prin culoare — una e roșie, iar cealaltă galbenă —, cât și prin comportarea lor față de acizi — modificarea galbenă nu se descompune prin tratare cu acizi minerali diluați, în timp ce modificarea roșie se descompune imediat cu degajare de acid azotos.

Atribuirea modului de legare al ionului NO_2^- în aceste combinații s-a făcut la început folosind culoarea lor.

Din analiza bogatului material experimental referitor la chimia combinațiilor complexe de cobalt (III), s-a ajuns la concluzia că existența a șase legături $\text{Co} - \text{N}$, indiferent dacă liganzii coordinați sînt molecule de amoniac, sau alte grupări care se leagă de atomul metalic central prin intermediul azotului, ca etilendiamina, etilamina, NO_2^- — determină culoarea galbenă a acestor combinații.

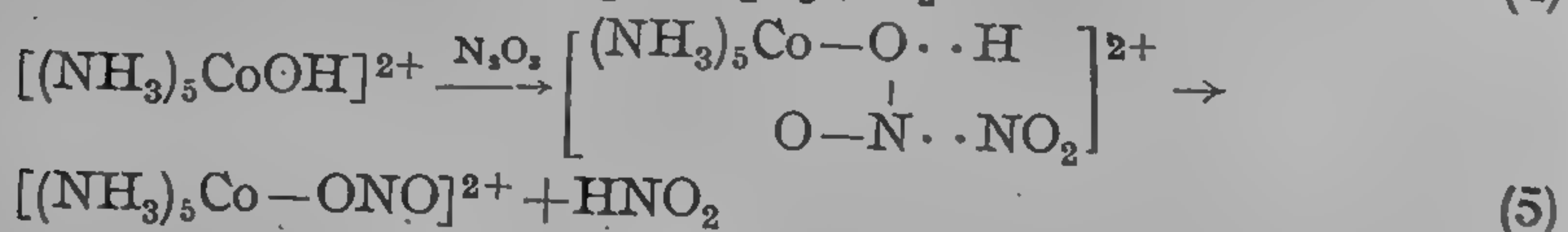
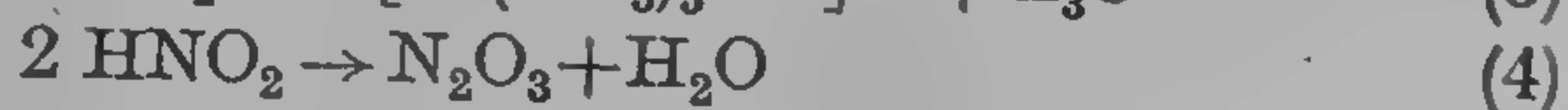
Substituirea amoniacului în combinația $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$ prin liganzi care nu conțin azot ca atom donor se răsfrînge puternic asupra culorii combinației obținute. Astfel, înlocuirea unei molecule de amoniac cu un ligand care se leagă de atomul metalic prin intermediul oxigenului, imprimă combinațiilor respective o culoare roșie, de exemplu, combinațiile: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]\text{X}_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{O}_3\text{N}]\text{X}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{O}_4\text{S}]\text{X}$ etc. se caracterizează printr-o astfel de culoare.

Pe baza acestor considerente s-a atribuit legarea ionului NO_2^- prin azot în modificarea galbenă și prin oxigen în modificarea roșie.

Studiind reacția în aparență simplă:



Pearson și colaboratorii [2] ajung la concluzia că aceasta este de fapt o reacție complexă, în care par să fie implicate următoarele cinci etape:



De importanță deosebită în această schemă de reacție este treapta (5), care arată că legătura $\text{Co}-\text{O}$ nu se rupe, și că datorită acestui fapt, produsul cinetic al reacției este nitrito izomerul ($\text{Co}-\text{ONO}$) nestabil, care se rearanjează apoi la nitro izomerul ($\text{Co}-\text{NO}_2$) stabil.

Datele obținute de Taube și Muramann [3], care au studiat reacția



(unde O^* este oxigen îmbogățit în O^{18}), au confirmat apoi acest lucru. Faptul că tot oxigenul greu este reținut în ionul nitrito-pentamină, arată că în transformarea respectivă, nu a avut loc ruperea legăturii $\text{Co}-\text{O}$.

Nitrito-pentamina astfel obținută trece prin încălzire în stare solidă sau în soluție în nitro-pentamina de culoare galbenă. Aceasta din urmă tratată cu un exces de hidroxid de sodiu, pentru a reface hidroxo-pentamina, pune în libertate ionul NO_2^- , care conține tot oxigenul greu.

Alte determinări folosind atomi marcați au arătat că în procesul de transformare nitrito-pentamina \rightarrow nitro-pentamina nu are loc nici un schimb de oxigen între gruparea NO_2^- coordnată și solvent, apă, sau ioni NO_2^- din soluție.

Aceste rezultate conduc la concluzia că izomerizarea trebuie să aibă loc printr-un proces de rearanjare intramoleculară, în care gruparea nitrit nu devine liberă, oxigenul legat inițial la cobalt, fiind transferat complet la azot.

Folosind o metodă de sinteză asemănătoare, Basolo și Hammaker [4] prepară alte nitrito-pentamine de forma $[(\text{NH}_3)_5\text{M ONO}]^n$, unde $\text{M}=\text{Rh}$ (III), Ir (III) și Pt (IV). În condițiile de lucru indicate, produsul reacției este ca și cazul menționat mai sus nitrito-combinația. Datorită faptului că rearanjarea acestor produse de reacție la nitro-izomerii stabili este înceată, combinațiile respective au putut fi izolate și caracterizate înaintea izomerizării ei.

În toate cazurile, cu excepția combinației de crom (III), spectrele IR ale nitrito-pentaminelor se modifică la îmbătrânire, indicând formarea nitro-izomerilor corespunzători ($\text{M}-\text{NO}_2$). Faptul că benzile caracteristice legării prin oxigen a ionului NO_2^- , ($\text{M}-\text{ONO}$), dispar total, indică în limitele erorii experimentale ale acestei metode, o conversie completă la nitro izomerul stabil. Nitrito-pentamina de crom (III) nu arată nici un semn de rearanjare la forma nitro.

Rezultatele obținute pentru vitezele de izomerizare ale acestor nitrito-pentamine atât în stare solidă cât și în soluție apoasă arată că rearanjarea are loc ca și în cazul pentaminei de cobalt, printr-un proces intramolecular. Acest lucru e confirmat în primul rând, de faptul că într-o soluție care nu conține exces de ioni NO_2^- , vitezele de rearanjare ale nitrito-pentaminelor sînt prea mari pentru a fi compatibile cu un mecanism de disociere-recombinație. În al doilea rând, entropiile de activare pentru izomerizare sînt negative, ceea ce indică o descreștere în gradele de libertate, în trecere de la starea inițială, la cea de tranziție. Aceste rezultate sînt compatibile cu un complex activat care ar conține o grupare nitrit într-un astfel de aranjament intramolecular, încît să fie legată la metalul central atât prin oxigen cât și prin azot.

Spre deosebire de nitrito-pentaminele indicate mai sus, nitrito-pentamina de crom (III) pare a fi forma stabilă, deoarece nu izomerizează nici în stare solidă, nici în soluție. Această comportare a fost atribuită afinității mari a cromului (III) pentru oxigen.

Analog pentaminei se comportă și alte nitrito-combinații de crom (III), preparate recent [5], anume cis- și trans- $[\text{Cren}_3(\text{ONO})_3]\text{ClO}_4$. Spectrele IR ale acestor două combinații nu arată modificări perceptibile, după o perioadă de timp relativ lungă. Din cele indicate mai sus se ajunge la concluzia,

că ionul, Cr^{3+} , nu formează o legătură stabilă cu azotul din ionul NO_2^- . Printre factorii care pot contribui la această comportare se poate indica în primul rând acela că, ionul Cr^{3+} este incapabil de a ceda electroni π ionului NO_2^- , apoi factorii sterici, care tind să stabilizeze legarea prin oxigen, sau simplu, așa cum s-a menționat mai sus, faptul că ionul Cr^{3+} are o afinitate foarte mare pentru oxigen.

Obținerea, în sinteza pentaminelor indicate mai sus a nitrito-combinațiilor, a fost atribuită cineticii neobișnuite de formare a acestora, după care în reacția cu N_2O_3 legătura puternică metal-oxigen a hidroxo-intermediarului $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{n+}$, nu se rupe.

În ultima vreme au fost efectuate studii sistematice asupra nitro și nitrito-combinațiilor de nichel (II) [6, 7], orientate, în general, asupra modului de legare al ionului NO_2^- .

Cercetările întreprinse au arătat că în seria combinațiilor de tipul $\text{NiL}_2(\text{NO}_2)_2$ — unde L este etilendiamină sau etilendiamină substituită la azot — și $\text{NiL}_4(\text{NO}_2)_2$ — unde L este piridină sau amoniac —, se obțin în funcție de natura aminelor folosite două tipuri distincte de combinații. Astfel, combinațiile complexe, conținând etilendiamine disubstituie sau piridină, sînt de culoare albastră, în timp ce cu amoniac, etilendiamină, sau etilendiamine monosubstituie la azot, se obțin combinații complexe de culoare roșie.

Pe baza spectrelor lor, IR și electronice, combinațiile de culoare albastră au fost formulate ca nitrito-, în timp ce acelea de culoare roșie ca nitro-combinații.

Deși, după cum se va arăta în cele ce urmează modul de coordinare al ionului NO_2^- în aceste combinații este determinat, în general, de factori sterici, nu s-au putut stabili condițiile de preparare în stare solidă a unor perechi de izomeri nitro-nitrito ai aceleiași combinații.

În soluția în cloroform a combinațiilor $\text{Ni}(\text{N},\text{N}'\text{-dietilen})_2(\text{ONO})_2$ și $\text{Ni}(\text{N},\text{N}\text{-dimetilen})_2(\text{ONO})_2$ însă s-a pus în evidență existența unui echilibru nitro-nitrito.

În cazul nitrito-pentaminelor menționate mai sus, echilibrul nitro-nitrito este deplasat mult către forma nitro, mult mai stabilă. Existența unui astfel de echilibru în soluție, adică în condițiile în care, influența forțelor de rețea a fost înlăturată, arată că factorii care hotărăsc modul de coordinare al ionului NO_2^- , par să se compenseze.

Astfel în cazul echilibrului:



termenul entalpic favorizează, după cum era de altfel de așteptat izomerul nitro. Cu toate acestea, termenul entropic favorizează nitrito-izomerul în concordanță cu interacția sterică mai mică și libertatea de mișcare mai mare, pentru cazul coordinării acestui ion prin oxigen, față de cazul coordinării lui prin azot.

Din existența unui echilibru între cele două modifiții nitro și nitrito, ale combinațiilor indicate mai sus, se ajunge la concluzia unei compensări

a celor două efecte contrarii. Astfel, creșterea în energia de legătură metal-anion, realizată în trecerea de la o nitrito, la o nitro-combinație este aproximativ compensată de interacția sterică mai mare la coordinarea ionului NO_2^- prin azot, față de coordinarea prin oxigen.

Dacă în cazurile în care factorii care determină modul de legare al ionului NO_2^- se echilibrează, sînt posibile ambele forme, este de așteptat ca schimbări în cerințele sterice ale diaminelor să conducă la stabilizarea fie a unei forme, fie a celeilalte. Aceasta pare să fie cazul pentru combinațiile conținînd N-etil-, și N, N-dietiletildiamina, la care nu s-a observat asemenea echilibre în soluție: prima diamină conducînd la o nitro-combinație $\text{Ni}(\text{N-etilen})_2(\text{NO}_2)_2$, iar a doua, la o nitrito-combinație $\text{Ni}(\text{N, N-dietilen})_2(\text{ONO})_2$.

Cercetările întreprinse pentru determinarea atomului donor al ligandului NO_2^- s-au bazat în primul rînd pe studiul spectrelor IR și în unele cazuri pe studiul spectrelor electronice ale combinațiilor respective.

În cele ce urmează se va arăta în ce măsură datele IR pot fi folosite pentru atribuirea modului de legare a ionului NO_2^- , în diversele combinații complexe.

După cum se știe, ionul NO_2^- , liber (de simetrie C_{2v}) are trei moduri fundamentale de vibrație, toate active în IR, cu următoarele frecvențe în nitritul de sodiu: vibrația N—O antisimetrică (ν_{as}) 1328 cm^{-1} vibrația N—O simetrică (ν_s) 1261 cm^{-1} și vibrația de deformare NO_2 (δ) 828 cm^{-1} [8].

Datorită faptului că toate aceste moduri de vibrație sînt nedegenerate, numărul benzilor IR care rezultă din acestea nu se modifică prin coordinare nici în combinațiile în care legarea se face prin azot, nici în cele la care legarea se face prin oxigen.

Efectul general al coordinării constă în unele deplasări ale acestor frecvențe, față de valorile observate pentru ionul liber, deplasări care s-au dovedit folositoare în determinarea modului de coordinare al ionului NO_2^- .

Astfel coordinarea acestui ion prin azot determină creșterea frecvențelor ν_{as} și ν_s , față de valorile corespunzătoare ionului liber, spre valorile observate pentru grupările nitro legate covalent, anume 1586 și 1377 cm^{-1} , în nitrometan. Coordinarea prin oxigen conduce la creșterea frecvenței ν_{as} și la scăderea frecvenței ν_s , adică la o deplasare a acestora către frecvențele legăturii N=O și N—O în alchil nitriți, care pentru metil nitrit sînt 1625 și 844 cm^{-1} . Frecvența de deformare δ este puțin modificată.

Pe baza acestui criteriu s-a stabilit legarea prin oxigen a ionului NO_2^- în pentaminele $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{n+}$, adică formularea lor ca nitrito-pentamine și s-a urmărit izomerizarea acestora la formele nitro corespunzătoare.

Modificările observate în frecvențele de valență ν_{as} și ν_s au fost de asemenea folosite de Goodgame și Hittchmann [6, 7] pentru stabilirea modului de coordinare al ionului NO_2^- , în combinațiile complexe ale nichelului, menționate mai sus. Rezultatele obținute indică prezența grupărilor nitrito în combinațiile de culoare albastră și sînt concordante cu formularea nitro pentru combinațiile de culoare roșie. De asemenea, pe această cale a fost pus în evidență echilibrul nitro-nitrito, care se stabilește pentru combinația $[\text{Ni}(\text{N,N-dimetilen})_2(\text{ONO})_2]$ în cloroform.

Pentru determinarea atomului donator al ionului NO_2^- pot fi folosite și spectrele electronice ale combinațiilor complexe respective. Distincția pe această cale între nitro și nitrito-combinații se bazează pe faptul că cei doi liganzi NO_2^- și ONO^- ocupă poziții diferite în seria spectrochimică [9]. Astfel gruparea nitro produce valori Δ mari și se situează între o-fenantrolină și ionul cian, în timp ce gruparea nitrito produce un câmp mult mai slab și se situează aproape de ionii hidroxil și formiat, în această serie.

Diferența observată din acest punct de vedere între ionul NO_2^- legat prin azot și același ion legat prin oxigen se explică în mod obișnuit prin faptul că, în primul caz, poate să aibă loc un transfer considerabil de densitate electronică de la orbitalele $d\pi$ ale metalului la o orbitală vacantă π , antiluantă, localizată mai ales la atomul de azot [10]. Acest lucru stabilizează orbitalele $d\pi$ ale metalului (orbitalele neluate d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) în combinațiile complexe în care ceilalți liganzi nu formează legături π , ceea ce conduce la creșterea valorii lui Δ .

Folosind pozițiile diferite ale celor două grupări în seria spectrochimică, Schmidtke [11] atribuie modul de legare al ionului NO_2^- în nitro-pentaminele de rodiiu și iridiu $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{X}_2$ și $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{X}_2$.

Pe baza criteriilor indicate — benzile IR ale ligandului nitro și nitrito și poziția benzilor $d-d$ ale combinației respective — cele două modificări pot fi relativ ușor identificate, în cazurile în care pentru aceeași combinație sînt cunoscute ambele forme.

Pentru cazurile în care este cunoscut numai un singur izomer, identificarea sigură, pe cale spectrochimică a modului de legare, nu pare posibilă chiar dacă câmpul creat de gruparea nitro este întotdeauna mai mare decît acela al grupării nitrito.

Cercetînd cinetica de acvatizare a unor combinații complexe de crom, Fee și colaboratorii [5] au sintetizat și caracterizat două nitrito-combinații ale acestui element, anume cis- și trans- $[\text{Cren}_2(\text{ONO})_2]^+$. Deoarece nici unul din criteriile spectroscopice indicate mai sus nu pot fi aplicate cu suficientă siguranță la atribuirea modului de coordinare în acești compuși, autorii menționați indică un al treilea criteriu pentru distingerea izomerilor nitro și nitrito. Acest criteriu care se bazează pe spectrul electronic al ligandului este aplicabil în cazurile în care numai unul din izomerii de legătură este cunoscut, cum este cazul pentru combinațiile de crom.

Autorii pornesc de la considerarea spectrului electronic de energie joasă al ionului nitrit, liber în soluție apoasă, în care se pot pune în evidență două benzi slabe la 353 $m\mu$ și 300 $m\mu$ și o bandă intensă la 210 $m\mu$. Pe baza atribuirilor făcute de Ballhausen și Gray [12], tranziția care duce la absorbția de la 353 $m\mu$, este o tranziție importantă din punctul de vedere considerat, deoarece ea implică excitarea unui electron, din perechea neparticipantă la azot, într-o orbitală π antiluantă, localizată în special pe același atom. Dacă perechea neparticipantă a azotului este interesată într-o legătură σ puternică, cum este cazul în nitro-combinații (sau în combinațiile care

conțin gruparea nitrit în punte cu legătura $-\text{O}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{array}$) energia acestei

tranziții va fi modificată într-o măsură considerabilă și prin urmare în regiunea 350 mμ nu va apărea nici o absorbție. Spre deosebire de acestea, pentru nitrito-combinații se prevede absorbție în regiunea considerată.

Datorită structurii fine a acestei benzi structură care se menține chiar în soluție apoasă, diferențierea devine și mai importantă. În combinațiile *cis*- și *trans*-[Cren₂(ONO)₂]ClO₄ ca și în diverse nitrito-combinații anorganice cunoscute, Fee și colaboratorii au observat atât banda cât și structura ei fină.

Acest criteriu pentru stabilirea modului de coordinare al ionului NO₂⁻ este valabil cu condiția ca sistemul respectiv să nu prezinte absorbție în regiunea considerată, condiție care în unele cazuri nu este realizată în combinațiile complexe. Cu toate acestea datorită structurii ei vibronice această bandă poate fi folosită ca mijloc de orientare chiar în cazurile în care este acoperită de alte absorbții.

Pentru a realiza condiții optime de observare a benzii și pentru a face posibilă rezolvarea ei în nitrito compuși anorganici, autorii menționați mai sus indică folosirea unor solvenți ca DMF și DMSO. Astfel, de exemplu, în spectrele electronice ale combinațiilor [Cr(NH₃)₅ONO](ClO₄)₂, [Co(NH₃)₅ONO](ClO₄)₂, și *cis*-[Co(NH₃)₄(ONO)₂]ClO₄ în DMF sînt observate în regiunea considerată maxime ascuțite, iar în soluție apoasă numai umere, în timp ce combinațiile [Co(NH₃)₅NO₂](ClO₄)₂, *cis*-[Co(NH₃)₄(NO₂)₂]ClO₄ și *trans*-[Coen₂(NO₂)₂]ClO₄ nu prezintă absorbție în această regiune.

Pentru o clasă specială de combinații complexe, și anume pentru acelea reprezentate de combinația [PtH(NO₂)(PEt₃)₂], spectrul de rezonanță magnetică protonică se dovedește un criteriu bun pentru stabilirea modului de legare al ionului NO₂⁻ [13], sau al modificărilor survenite în acest mod de coordinare.

Pe baza spectrului IR combinația *trans*-[PtH(NO₂)(PEt₃)₂] a fost formulată de Chatt și Shaw [14] ca o nitro-combinație. Dacă aceasta ar fi structura, în soluție benzenică ar fi de așteptat o anumită scindare și / sau o lărgire a rezonanței protonului datorită azotului situat în poziție *trans* (azotul 14, spin 1, produce, de obicei, o scindare și o lărgire a rezonanței protonului). Deoarece absorbția observată este foarte ascuțită, s-a ajuns la concluzia că în aceste condiții, combinația menționată se găsește sub forma nitrito-izomerului [PtH(ONO)(PEt₃)₂].

(Din cauza absorbției puternice a benzenului, spectrul IR în benzen este o indicație puțin sigură a modului de legare.)

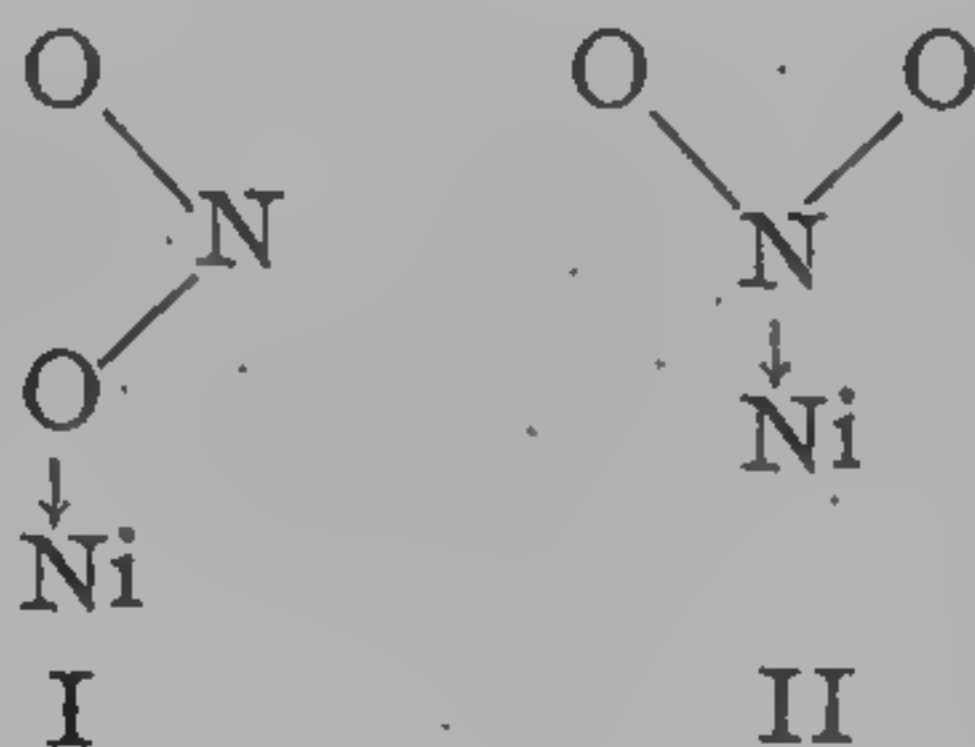
Modificarea în tipul de legătură, observată la dizolvarea combinației [PtH(NO₂)(PEt₃)₂] în benzen, poate fi corelată cu efectul de labilizare *trans*, foarte puternic al ligandului hidrogen.

Pentru a întregi problema izomeriei de legătură, generată de ionul NO₂⁻, este necesar să se considere și unele aspecte referitoare la factorii care determină modul de legare al acestuia într-o combinație complexă dată. Din acest punct de vedere trebuie precizat încă de la început că deși se constată tendințe generale, factorii care determină modul de legare al acestui ion nu sînt complet definiți.

Obținerea nitrito-pentaminelor nestabile de forma $[M(NH_3)_5ONO]^{n+}$ (unde $M = Cr(III), Co(III), Rh(III), Ir(III)$ și $Pt(IV)$) a fost atribuită unei cinetici neobișnuite de formare [4, 2, 3] în care legătura puternică metal-oxigen a hidrox-intermediarului $[M(NH_3)_5OH]^{n+}$ nu se rupe în reacția cu N_2O_3 . Cu excepția nitrito-pentaminei de crom, celelalte nitrito-pentamine se reanranjează apoi — printr-un proces intramolecular — la nitro-izomerii corespunzători, mult mai stabili din punct de vedere termodinamic.

Coordinarea prin oxigen a ionului nitrit în combinațiile de nichel, indicate mai sus, nu poate fi determinată de un factor cinetic, deoarece aceste combinații sînt obținute în soluție alcalină, care exclude reacția cu N_2O_3 , datorită faptului că acesta se formează în soluții slab acide. Din această cauză, Goodgame și Hitchmann [6] consideră că factorul determinant pentru formarea nitrito-combinațiilor de nichel, este de origine sterică.

Într-o combinație ca $[Ni(NH_3)_4(NO_2)_2]$, cele patru molecule de amoniac exercită o împiedicare sterică mică sau nici o împiedicare sterică, la apropierea atomului de azot al ionului NO_2^- , cu structură unghiulară. Cu toate acestea, în cazul combinațiilor complexe, care conțin în patru poziții de coordinare situate în același plan liganzi voluminoși, ca etilendiamine substituite, apropierea axială a ionului NO_2^- , printr-un atom de oxigen (cum se indică prin formula I), conduce la o împiedicare sterică mai mică între anion și diamină, decît coordonarea prin azot (cum se indică prin formula II). În astfel de cazuri în care anionul poate coordina în mai multe moduri cu cerințe spațiale diferite, interacțiunile sterice anion-diamină, pot influența într-o măsură hotărîtoare structura adoptată de combinația complexă respectivă.



Este interesant de semnalat faptul că în combinația $[Nipy_4(ONO)_2]$ cele patru cicluri piridinice determină o repulsie sterică suficientă, pentru a conduce la o nitrito-combinație.

Acest lucru poate fi înțeles dacă se ține seama de faptul că în combinația $[Ni py_4Cl_2]$ ciclurile piridinice sînt astfel orientate încît fac cu planul $Ni-N_4$ un unghi de $\sim 45^\circ$.

Pe baza acestor interacții sterice, Goodgame și Hichmann explică coordonarea prin oxigen a ionului NO_2^- în combinațiile complexe de nichel, în care drept liganzi neutri funcționează diamine substituite, în general, voluminoase și coordonarea prin azot unui efect steric mai mic exercitat de aminele mai puțin voluminoase.

Urmărind efectul legăturii π al celorlalți liganzi asupra ionului nitrit în combinațiile complexe ale paladiului și platinei, de forma $[ML_3(NO_2)_2]$,

Burmeister și Timmer [15] au arătat că există o corelație între capacitatea de a forma legături π a liganzilor neutri și frecvențele de valență N—O ale ionului nitrit coordonat. Acest lucru este interpretat pe baza gradului de legătură π între orbitalele $d\pi$ ocupate ai metalului și orbitala vacantă π , antiluantă a ionului NO_2^- . În combinațiile complexe, în care liganzii neutri prezintă o tendință accentuată de a forma legături π , apare posibilitatea de trecere de la coordonarea prin azot a ionului NO_2^- , la coordonarea prin oxigen.

O astfel de modificare ar fi analogă cu aceea care a fost observată la tiocianato-combinațiile asemănătoare și ar sublinia contribuția factorilor electronici, în determinarea modului de coordonare.

b. TIO- ȘI IZOTIOCIANATO-COMBINAȚII

În ultima vreme, studiul tiocianato-complecșilor metalelor tranziționale a căpătat o atenție considerabilă. Cercetările în acest domeniu sînt orientate, în special, în sensul elucidării factorilor care determină modul de legare al ionului SCN^- la ionul metalic, într-ocombinație complexă dată.

Ionul SCN^- , $:\text{N}=\text{C}-\ddot{\text{S}}:$ — poate funcționa de asemenea ca un ligand ambidentat. Astfel, acesta poate utiliza pentru coordonare la ionul metalic central fie atomul de sulf ($\text{M}-\text{SCN}$), conducînd la tiocianato-complecși, fie atomul de azot ($\text{M}-\text{NCS}$), conducînd la izotiocianato-complecși.

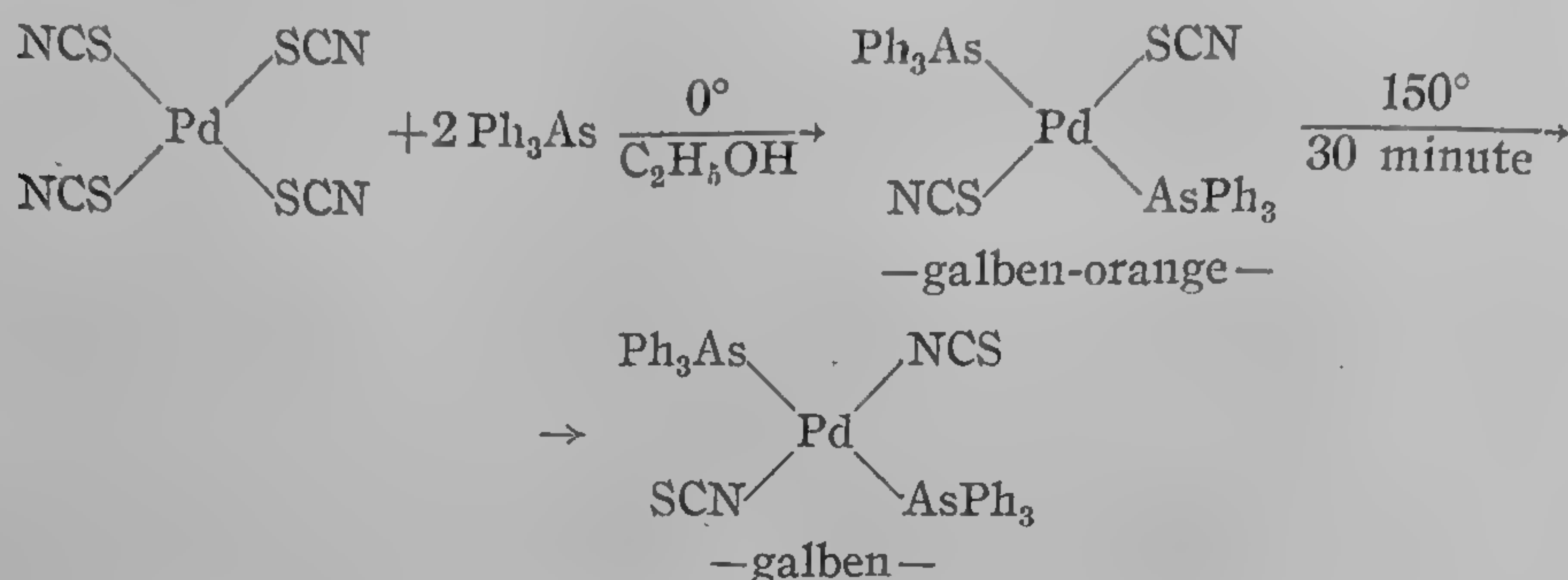
Ca și în cazul combinațiilor complexe, conținînd ca ligand ionul NO_2^- , și în acest caz, se constată că deși numărul combinațiilor conținînd ionul SCN^- legat prin sulf, sau prin azot este relativ mare, numărul cazurilor de izomerie propriu-zisă, adică de existență a doi compuși cu aceeași compoziție, este relativ mic.

Primii izomeri de legătură, datorită modului de coordonare a ionul SCN^- , sînt aceia ai combinațiilor $[\text{Pt}(\text{AsPh}_3)_2(\text{CNS})_2]$ și $[\text{Pt} \text{ dipy}(\text{CNS})_3]$, preparați de Basolo și Burmeister [16]. (Simbolurile SCN^- și NCS^- reprezintă legarea acestui ion prin S — , respectiv prin N — ; CNS^- indică fie faptul că nu e cunoscut atomul donor, fie că acest ion nu e legat coordinativ.)

La sinteza acestor perechi de izomeri, autorii pornesc de la observația importantă făcută de Turco și Pecile [17], și anume că în combinațiile complexe ale paladiului și platinei, ionul SCN^- se poate lega la ionul central fie prin atomul de azot, fie prin cel de sulf, în funcție de natura celorlalți liganzi prezenți în sfera de coordonare.

Astfel, de exemplu, în combinațiile $[\text{M}(\text{SCN})_4]^{2-}$ și $[\text{M}(\text{NH}_3)_3(\text{SCN})_3]$, ionul SCN^- se leagă prin sulf, în timp ce în combinația $[\text{M}(\text{PR}_3)_3(\text{NCS})_3]$ este legat prin azot. Rezultă că în aceste sisteme ar putea exista liganzi de limită, pentru care diferența de energie între izomerii $\text{M}-\text{SCN}$ și $\text{M}-\text{NCS}$ să fie mică. Trifenil-arsina s-a dovedit a fi un astfel de ligand de limită între trifenil-fosfină care conduce la legături $\text{Pd}-\text{SCN}$ și trifenil-stibină care conduce la legături $\text{Pd}-\text{SCN}$. Folosind acest ligand, Basolo și Bur-

meister au reușit să obțină prima pereche de izomeri de legătură în aceste sisteme, adică au reușit să separe produsul cinetic nestabil, înainte ca acesta să se rearanjeze la izomerul stabil, cum se indică în reacțiile:



Izomerul în care legătura se realizează prin sulf, este stabil la temperatura camerei în stare solidă timp de săptămîni, dar se rearanjează ușor la temperatură ridicată, iar în soluție dă imediat izomerul în care legătura se realizează prin azot.

Alte exemple de izomeri de legătură sînt tiocianato-pentaminele de rodiiu (III) și iridiu (III), preparate de Schmidke [11].

Spre deosebire de izomerii de legătură plan-pătrați ai paladiului, obținuți de Basolo și Burmeister, pentru care modificarea cu legătură prin sulf este destul de nestabilă, rearanjîndu-se chiar la temperatura camerei la forma izotiocianato, perechile de izomeri $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{CNS}]^{2+}$ și $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{CNS}]^{2+}$ se dovedesc a fi mult mai stabile. Din randamentele realizate la obținerea lor, ca și din alte rezultate, se ajunge la concluzia că izomerii în care legătura se realizează prin azot, sînt mai stabili din punct de vedere termodinamic.

Se constată de asemenea, că modificarea în care legătura se realizează prin sulf, este mult mai ușor disponibilă pentru combinația de iridiu decît pentru cea de rodiiu, ceea ce se poate explica prin creșterea caracterului de clasă „b”, în seria Co (III), Rh (III), Ir (III), în clasificarea lui Chatt-Ahrland-Davies [18].

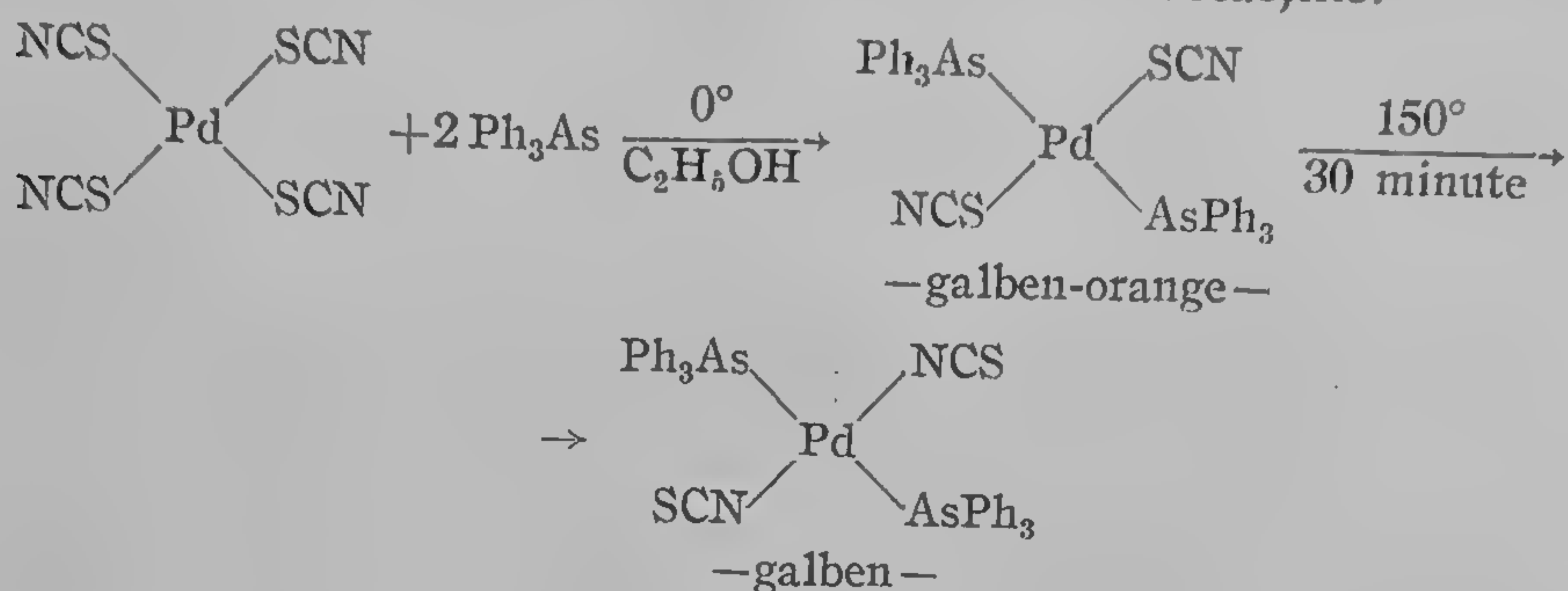
Faron și Wojcicki [19] au extins cercetările de acest gen asupra tiocianato-complecșilor unor metale tranzitionale, în stări de valență joasă.

Pornind de la ideea, că derivații tiocianici ai carbonililor metalici ar putea să procure sisteme convenabile pentru un studiu sistematic al diferiților factori, care determină un tip de legătură metal — CNS, față de altul, autorii menționați efectuează o serie de cercetări asupra derivaților carbonilului de mangan de forma $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{X}$ (X = ligand anionic monodentat).

Stabilitatea relativ mare, ca și simetria moleculară a acestor combinații ar permite cercetarea efectelor stereochemice asupra modului de legare, iar efectele electronice ar putea fi urmărite pe specii izostructurale.

Rezultatele cercetărilor efectuate de Faron și Wojcicki, asupra combinației $\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{CNS})$, conduc la atribuirea legăturii prin sulf a ionului

meister au reușit să obțină prima pereche de izomeri de legătură în aceste sisteme, adică au reușit să separe produsul cinetic nestabil, înainte ca acesta să se rearanjeze la izomerul stabil, cum se indică în reacțiile:



Izomerul în care legătura se realizează prin sulf, este stabil la temperatura camerei în stare solidă timp de săptămîni, dar se rearanjează ușor la temperatură ridicată, iar în soluție dă imediat izomerul în care legătura se realizează prin azot.

Alte exemple de izomeri de legătură sînt tiocianato-pentaminele de rodiiu (III) și iridiu (III), preparate de Schmidke [11].

Spre deosebire de izomerii de legătură plan-pătrați ai paladiului, obținuți de Basolo și Burmeister, pentru care modificarea cu legătură prin sulf este destul de nestabilă, rearanjîndu-se chiar la temperatura camerei la forma izotiocianato, perechile de izomeri $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{CNS}]^{2+}$ și $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{CNS}]^{2+}$ se dovedesc a fi mult mai stabile. Din randamentele realizate la obținerea lor, ca și din alte rezultate, se ajunge la concluzia că izomerii în care legătura se realizează prin azot, sînt mai stabili din punct de vedere termodinamic.

Se constată de asemenea, că modificarea în care legătura se realizează prin sulf, este mult mai ușor disponibilă pentru combinația de iridiu decît pentru cea de rodiiu, ceea ce se poate explica prin creșterea caracterului de clasă „b”, în seria Co(III), Rh(III), Ir(III), în clasificarea lui Chatt-Ahrland-Davies [18].

Farona și Wojcicki [19] au extins cercetările de acest gen asupra tiocianato-complecșilor unor metale tranzitionale, în stări de valență joasă.

Pornind de la ideea, că derivații tiocianici ai carbonililor metalici ar putea să procure sisteme convenabile pentru un studiu sistematic al diferențelor factori, care determină un tip de legătură metal — CNS, față de altul, autorii menționați efectuează o serie de cercetări asupra derivaților carbonilului de mangan de forma $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{X}$ (X = ligand anionic monodentat).

Stabilitatea relativ mare, ca și simetria moleculară a acestor combinații ar permite cercetarea efectelor stereochemice asupra modului de legare, iar efectele electronice ar putea fi urmărite pe specii izostructurale.

Rezultatele cercetărilor efectuate de Farona și Wojcicki, asupra combinației $\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{CNS})$, conduc la atribuirea legăturii prin sulf a ionului

SCN^- , în compusul în stare solidă, aproape complet prin azot în acetone, în timp ce în dielul metan, 1,2-diclor etan, cloroform și acetat de etil, se stabilește un echilibru între cele două forme.

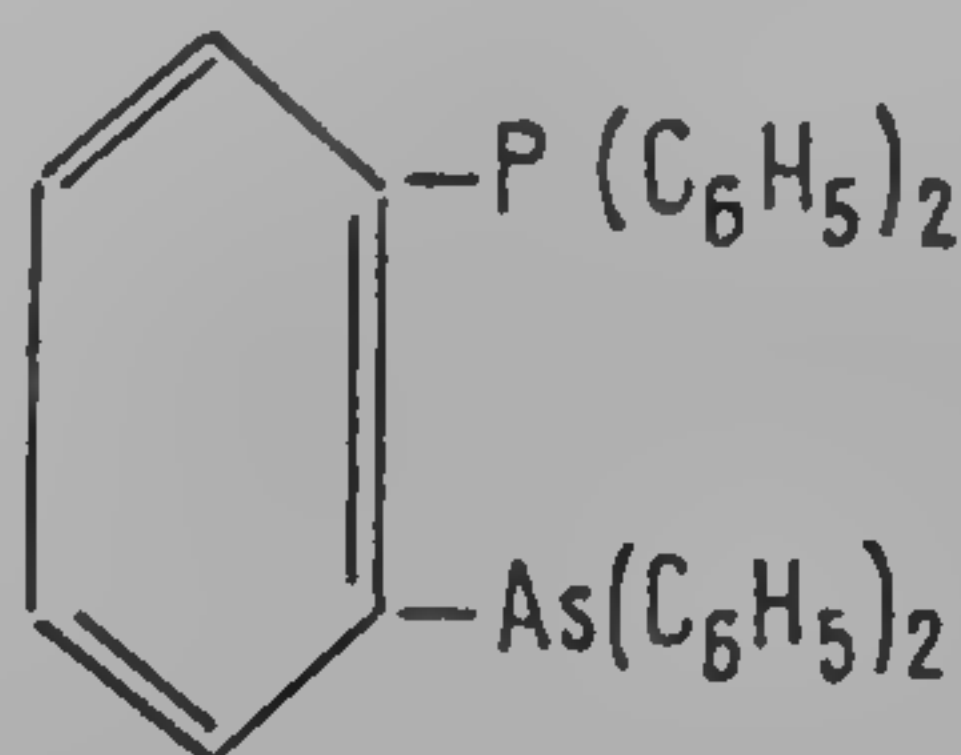
Studiile efectuate asupra soluțiilor acestei combinații, în diverși solvenți, conduc la concluzia că echilibrele între cei doi izomeri, se stabilesc repede și sunt influențate de natura solventului întrebuințat. Aceste constatări indică o diferență foarte mică de energie între cei doi izomeri.

Prin reacția combinației $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{NCS}$ cu liganzi neutri ca amine, fosfine, arsine sau stibine, aceiași autori [19] au preparat altă serie de derivați tiocianici ai carbonilului de mangan (I), cu formulele generale $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{L}(\text{SCN})$ și $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{L}_2(\text{CNS})$.

Studiile efectuate asupra acestor tiocianato-carbonili, pentru elucidarea modului de coordinare, conduc la concluzia că (a) toți tetracarbonilii conțin ionul SCN^- legat prin sulf, atât în stare solidă cât și în soluție de cloroform, (b) în tricarbonilii cis, conținând amine, și 1,2-bis (difenil) fosfino etan, ionul SCN^- este legat prin azot, iar în aceia conținând trifenilarsina și trifenilstibina, ionul SCN^- este legat prin sulf și (c) tricarbonilii trans conțin toți ionul SCN^- legat prin azot.

Pe lângă exemplele indicate mai sus de izomerie tiocianato ($\text{M}-\text{SCN}$) — izotiocianato ($\text{M}-\text{NCS}$), în literatura de specialitate sînt semnalate combinații în care se stabilește o legătură mixtă $\text{M}-\text{SCN}$ și $\text{M}-\text{NCS}$ în aceeași moleculă. Astfel, Stabatini și Bertini [20] interpretează spectrul IR al combinației $[\text{Pd}(4,4'-\text{dimetil dipy})(\text{NCS})_2]$ ca indicînd prezența în această moleculă a unei grupe NCS legată prin sulf și a celeilalte prin azot.

Pe baza spectrelor IR și electronice, ale combinației $[\text{Pd}(\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{AsP})(\text{SCN})(\text{NCS})]$ (unde ligandul neutru este difenil(o-difenil-arsino)fenil fosfina



Niepon și Meck [21] stabilesc coordonarea unui ion SCN^- prin azot și a celuilalt prin sulf.

Problema determinării atomului prin intermediul căruia se leagă ionul SCN^- la un ion metalic central dat, adică natura atomului donor a fost mult studiată prin analiza spectrelor IR ale combinațiilor complexe respective [22, 23, 24]. Pe baza acestor studii s-au stabilit o serie de corelații folositoare, între modul de coordinare al acestui ion și parametrii spectrali respectivi. Inițial studiul spectrelor IR ale acestor combinații, în scopul folosirii lor drept criteriu pentru a distinge între coordonarea prin azot sau prin sulf a ionului SCN^- , a fost restrîns la regiunea cu frecvențe mai mari de 400 cm^{-1} și a urmărit, în special, modurile interne de vibrație ale acestui

ion, adică frecvențele vibrațiilor de valență C—S, C—N și de deformare N—C—S.

Diferiți cercetători [17, 22, 23, 24] au observat că frecvența de valență C—S are valori diferite pentru cele două modifi cații izomere, și prin urmare această frecvență poate servi drept criteriu al modului de coordinare.

Astfel față de frecvența de valență C—S a tiocianatului „ionic”, așa cum se observează în KSCN (749 cm^{-1}), în spectrele izotiocianaților complecși această frecvență este deplasată spre numere de undă mai mari, iar în spectrele tiocianaților spre numere de undă mai mici.

Turco și Pecile [17] dau următoarele domenii:

M — SCN	690 — 720 cm^{-1}
M — NCS	780 — 860 cm^{-1} .

O frecvență de valență C—S mai mare în izotiocianați decât în tiocianați a fost explicată [22, 23, 24,] pe baza caracterului de dublă legătură mai mare a legăturii C—S în combinațiile complexe de tipul M—NCS, față de cele de tipul M—SCN.

Pe baza acestui criteriu s-a stabilit că în combinațiile complexe de forma $[\text{L}_2\text{Pt}(\text{CNS})_2]$ și $[\text{L}_2\text{Pd}(\text{CNS})_2]$ legătura ionului SCN^- se schimbă în funcție de natura celorlalți liganzi din sfera de coordinație. Ca o consecință a acestei observații, Turco și Pecile [17] arată că printr-o alegere judicioasă a liganzilor ar fi posibil să se obțină izomeri de legătură, ceea ce după cum s-a arătat a și fost realizat de Basolo și Burmeister [16].

Un alt mod de vibrație al ionului SCN^- , care a fost de asemenea studiat în scopul folosirii lui pentru determinarea atomului donor al acestui ligand este vibrația de valență C—N.

Michell și Williams [23] au arătat că banda datorită vibrației C—N nu prezintă o variație suficient de mare pentru a fi folosită drept criteriu pentru modul de legare al ionului SCN^- . Cu toate acestea, în unele cazuri această bandă este mai ascuțită și de frecvență mai înaltă în combinațiile complexe în care legătura se realizează prin sulf, față de cele în care legătura se realizează prin azot.

Astfel, după cum a arătat Bertini și Sabatini [20] în combinațiile complexe cu formula generală $[\text{PdL}_2(\text{NCS})_2]$, în care L este un ligand neutru, banda corespunzătoare vibrației de valență C—N are forme și valori caracteristice, pentru cele două modifi cații, și anume: mai mare ca 2100 cm^{-1} și ascuțită pentru tiocianați (M—SCN) și mai mică sau egală cu 2100 cm^{-1} și largă pentru izotiocianați (M—NCS).

Pe lângă cele două frecvențe $\nu_{\text{C-S}}$ și $\nu_{\text{C-N}}$ pentru stabilirea tipului de legătură al ionului SCN^- în combinații complexe a fost folosită de asemenea frecvența de deformare NCS [20, 24]. Această frecvență are valori caracteristice în funcție de natura atomului donor al ligandului, și anume: o singură bandă situată între 460 și 490 cm^{-1} pentru izotiocianați (M—NCS) și o bandă între 410 și 440 cm^{-1} , adesea cu sateliți mai slabi la frecvențe mai înalte, pentru tiocianați (M—SCN).

Din cele indicate mai sus reiese că în combinațiile complexe care conțin legături M—NCS, frecvența de deformare N—C—S este foarte asemănătoare cu aceea a ionului necoordinat — observată în tiocianatul de potasiu —, în timp ce în combinațiile care conțin legături M—SCN, această frecvență este mai joasă și scindată în mai multe componente. Frecvența mai înaltă a modului de deformare N—C—S, în combinațiile conținând legături M—NCS, se poate explica folosind același argument ca și în cazul frecvenței de valență C—S. De asemenea faptul că legăturile M—S—C— sînt întotdeauna neliniare, explică multiciplitatea frecvențelor de deformare S—C—N.

Sabatini și Bertini [20] au atras atenția asupra faptului că stabilirea modului de legătură a ionului SCN^- numai din analiza frecvențelor de valență C—S poate fi uneori inexactă, dacă cercetarea spectrului IR nu se extinde pînă la regiunea frecvențelor de deformare N—C—S. Aceasta rezultă din faptul că prima armonică a modului de deformare a grupării NCS, legată prin sulf, are o intensitate comparabilă cu aceea a absorbției datorită vibrației C—S, iar frecvența ei este situată în domeniul $820 - 880 \text{ cm}^{-1}$, astfel încît poate fi atribuită în mod eronat vibrației de valență C—S, a unei combinații complexe de tipul M—NCS.

Astfel, de exemplu, în spectrul combinației $[\text{Pd}(\text{As}(\text{n}-\text{C}_4\text{H}_9)_3)_2(\text{SCN})_2]$ se găsesc următoarele benzi 846 , 452 și 422 cm^{-1} ca și o bandă ascuțită la 2115 cm^{-1} (C—N), care indică legătura Pd—S. Datorită acestui fapt, banda de la 846 cm^{-1} trebuie să fie considerată ca prima armonică a deformării fundamentale NCS de la 422 cm^{-1} . În mod asemănător, benzile de la 848 și 855 cm^{-1} prezente în spectrele combinațiilor cis- și trans- $[\text{Ptpy}_2(\text{SCN})_2]$ sînt atribuite armonicelor frecvențelor de deformare găsite la 425 și 426 cm^{-1} . Aceste date indică legătura prin sulf în combinațiile complexe considerate.

Din această cauză, autorii menționați mai sus au extins domeniul de cercetare al spectrelor IR ale combinațiilor complexe de tipul $\text{ML}_2(\text{NCS})_2$, pentru a include și regiunea $800 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

În afară de benzile corespunzătoare modurilor de vibrație proprii ligandului, stabilirea modului de legătură al ionului SCN^- , într-o combinație complexă dată, se poate face și folosind benzi care nu apar în ligandul liber, ci numai în urma procesului de coordinare. Astfel de absorbții ca cele atribuite vibrațiilor de valență M—N (sau M—S), deformării M—N—C (sau M—S—C), ca și altor moduri de deformare, trebuie să apară în regiunea IR îndepărtat. Dintre acestea drept criteriu al tipului de legătură a fost folosită numai vibrația de valență M—N (M—S); care apare la frecvența cea mai înaltă, datorită faptului că modurile de deformare care apar la frecvențe joase, n-au putut fi atribuite.

Rezultatele cercetărilor efectuate în acest sens [25] arată posibilitatea de a distinge între ionii SCN^- legați prin sulf și cei legați prin azot, din spectrele lor IR în regiunea $400 - 200 \text{ cm}^{-1}$. Astfel, izotiocianații produc benzi puternice la frecvențe ușor superioare frecvențelor de valență M—Cl observate în cloro-complexii corespunzători (presupunînd aceeași simetrie), în timp ce tiocianații dau benzi de intensitate medie, care pentru cazurile

studiate, sînt situate aproximativ între vibrațiile de valență metal-halogen, ale cloro- și bromo complecșilor corespunzători.

Ca și în cazul izomeriei de legătură generată de ionul NO_2^- , stabilirea modului de legare a ionului SCN^- , în cele două forme izomere, se poate face folosind poziția benzilor atribuite tranzițiilor $d-d$. Ionul SCN^- legat prin sulf se găsește în seria spectrochimică în apropierea clorului, și din această cauză este de așteptat un parametru Δ relativ mic. Din contră, ionul SCN^- legat prin azot produce valori Δ mult mai mari, situate între acelea ale H_2O și NH_3 . Acest criteriu a fost folosit de Schmidtke [11] pentru atribuirea modului de legare a ionului SCN^- , în cele două perechi de pentamine ale rodiului și iridului.

Pentru o clasă specială de combinații complexe, și anume pentru combinațiile de forma $\text{trans-[PtH(SCN)(PEt}_3)_2]$ se poate folosi — ca și în cazul nitro-combinației respective — drept criteriu al tipului de legătură, spectrul de rezonanță magnetică protonică [13]. În spectrul combinației indicate mai sus în soluție benzenică se observă două grupe de absorbție de rezonanță, una prezentînd maxime ascuțite pe care autorii o atribuie combinației de tipul M-SCN , iar alta prezentînd un maxim larg, datorită cuplării cu azotul grupei izotiociano. În același mod se comportă și combinația conținînd trietilarsină, $[\text{PtH(SCN)(AsEt}_3)_2]$, în spectrul căreia apar maxime ascuțite atribuite combinației cu legătură M-SCN și un maxim larg, atribuit combinației de tipul M-NCS , ceea ce indică un echilibru între cele două modifi cații.

Stabilirea în aceste condiții a unui echilibru între cele două forme ale combinației $[\text{PtH(SCN)(PEt}_3)_2]$ formulate, pe baza spectrului de absorbție IR ca un izotiocianat, se explică prin efectul de labilizare trans foarte mare al hidrogenului.

Problema comportării coordinative a acestui ligand bifuncțional este o problemă complicată, după cum reiese din numeroasele explicații existente în literatura de specialitate pentru interpretarea ei. Fiecare din aceste interpretări se bazează pe o serie de date experimentale, dar nici una nu are aplicabilitate generală. Cu alte cuvinte, o explicație completă a preferinței unui ion metalic dat pentru atomul de sulf al ligandului în unele combinații și pentru atomul de azot în altele lipsește încă.

În cele ce urmează se vor discuta diferiți factori, considerați a contribui la determinarea modului de legare al ionului SCN^- la un ion metalic dat. Studiile efectuate în acest sens au stabilit că atît factorii sterici cît și factorii electronici pot fi determinanți pentru modul de legare al ionului SCN^- , în combinații complexe.

Coordinarea ionului SCN^- , prin atomul de azot sau prin cel de sulf, este determinată în primul rînd de natura atomului metalic central.

Diversi autori au observat că trecerea de la legătura M-NCS la legătura M-SCN coincide pentru diferitele metale aproximativ cu modificarea în stabilitatea halogeno-complecșilor metalici de la $\text{I}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{J}^-$ la $\text{J}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{I}^-$. Acest lucru este echivalent cu a spune că ionii meta-

lelor grele formează de preferință tiocianați ($M-SCN$), în timp ce ionii metalelor mai ușoare din prima serie tranzițională formează de preferință izotiocianați ($M-NCS$).

Pentru interpretarea acestei variații în modul de legătură au fost propuse diverse explicații. O primă explicație se bazează pe clasificarea lui Chatt, Ahrlund și Davies [18] a elementelor după afinitățile lor relative pentru liganzi și pe generalizarea lui Pearson [26] după care acizii tari se leagă de preferință la baze tari, iar acizii slabi se leagă puternic la baze slabe.

Pe baza acestor clasificări, modificarea în legătura ionului SCN^- se explică prin preferința sulfurii din ionul SCN^- pentru acizi slabi, metalele din clasa (b) și a azotului, pentru acizii tari, metalele din clasa (a). Termenii „slab” și „tare” caracterizează substanțe care sînt polarizabile, respectiv nepolarizabile. Generalizarea modului de legare a ionului SCN^- , indicată mai sus, este valabilă numai pentru combinațiile complexe, în care ionul SCN este singurul ligand.

Astfel, în general, se observă că ionii metalelor grele ca $Pt(II)$ și $Hg(II)$ formează tiocianați complecși ($M-SCN$), în timp ce ionii metalelor din prima serie tranzițională, mai ușoare ca $Ni(II)$, $Cu(II)$, formează izotiocianați ($M-NCS$).

Pentru elementele de limită, care au proprietăți intermediare între acelea ale clasei (a) extreme, și clasei (b) extreme, comportare care a fost stabilită pentru unele elemente din a doua serie de tranziție ca $Pd(II)$ și $Cd(II)$ etc. se poate prevedea existența unui amestec al celor doi izomeri în soluție. Astfel în sistemul $Cd(II)-CNS^-$, în soluție apoasă, s-au pus în evidență ambele specii anume $Cd-NCS$ și $Cd-SCN$, în timp ce în aceleași condiții ceilalți doi membri ai grupei formează numai un tip de legătură, și anume $Zn-NCS$, respectiv $Hg-SCN$.

Pentru elementele al căror caracter de clasă (a) sau (b) nu se poate stabili în mod clar, au fost produse diferite interpretări pentru a se explica de ce un ion metalic dat, manifestă uneori caracter tare și alteori caracter slab. Aceste interpretări se referă, în general, la factori ca: starea de oxidare a ionului metalic central [27], natura celorlalți liganzi, prezenți în sfera de coordinație [17], factori sterici [28], sarcina efectivă a metalului [19].

Astfel, Jorgensen arată că un metal dat într-o stare de oxidare înaltă sau joasă, prezintă caracter (b), deci poate forma legături $M-SCN$, în timp ce într-o stare de oxidare intermediară, manifestă caracter (a) pronunțat, deci legătura cu ionul SCN^- , poate fi de tipul $M-NCS$. În acest sens, fiecare stare de oxidare a unui atom metalic dat trebuie privită ca un acceptor diferit. Astfel, de exemplu, în starea de valență doi, fierul manifestă comportare pronunțată de clasă (a), în timp ce fierul trivalent se comportă ca un element de clasă (b).

Turco și Pecile [17] subliniază contribuția celorlalți liganzi, prezenți în sfera de coordinare a unei combinații complexe la determinarea caracterului de clasă (a) sau (b) a atomului metalic central respectiv. Pentru combinațiile complexe ale platinei și paladiului bivalent, ei observă că

ionul SCN^- se leagă prin azot sau prin sulf, în funcție de natura celorlalți liganzi prezenți, în sfera de coordinare.

Diferența observată între combinațiile complexe ale platinei și paladiului conținând amoniac, $[\text{M}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_2]$, în care legătura se realizează prin sulf și cele conținând trietilfosfină $[\text{M}(\text{PR}_3)_2(\text{NCS})_2]$, în care legătura se realizează prin azot, a fost atribuită capacității fosfinei de a forma legături π .

Turco și Pecile ajung la concluzia că în aceste sisteme, liganzi ca fosfinele care pot forma legături π favorizează legătura $\text{M}-\text{NCS}$, pentru următoarele considerente. Deși atomul de sulf este un donor σ mai slab decât atomul de azot, legătura $\text{M}-\text{S}$ poate fi stabilizată în urma unui transfer de densitate electronică de la orbitalele d neliante, ocupate ale atomului central (d_{xy} , d_{yz} și d_{xz}) la orbitalele π antiliante, vacante, localizate la atomul de sulf, ca și la orbitalele d vacante ale acestui atom.

Contribuția acestui efect de stabilizare suplimentară depinde de disponibilitatea electronilor metalului. În prezența unor liganzi acceptori π puternici, cum sînt considerate fosfinele, electronii d ai metalului devin mai puțin disponibili pentru legătura $\text{M}-\text{S}$, ceea ce îndepărtează sursa de stabilizare suplimentară a acestei legături.

Cu alte cuvinte, prezența în aceste sisteme a liganzilor care formează legături π puternice are drept consecință reducerea densității electronice la metal și prin urmare modificarea comportării acestuia, de la metal slab, sau de clasă (b), la metal tare, sau de clasă (a). Această modificare în comportarea atomului metalic central este însoțită de o modificare în timpul de legătură, de la $\text{M}-\text{SCN}$ la $\text{M}-\text{NCS}$.

Din cele indicate mai sus reiese că particularitățile electronice ale liganzilor coordinați pot să determine schimbarea în modul de legare al ionului SCN^- în combinațiile complexe și că uneori sînt suficiente pentru aceasta diferențe mici.

După cum s-a arătat în combinațiile complexe de tipul $[\text{ML}_2(\text{SCN})_2]$, unde M este paladiu sau platină, modul de coordinare al ionului SCN^- e determinat de natura ligandului L, și anume dacă L este o fosfină ionul SCN^- este legat prin azot, cînd L este trifenil arsină sînt posibile ambii izomeri, iar cînd L este trialchilarsină sau trifenilstibină, se obține numai izomerul în care legătura se realizează prin sulf.

Pe baza celor indicate mai sus această comportare poate fi explicată în termenii capacității π acceptoare a ligandului L față de paladiu, care variază în ordinea: stibină < arsină < fosfină, disponibilitatea electronilor d ai metalului pentru legătura π $\text{Pd}-\text{S}$, variind în ordine inversă. Datorită acestui fapt în combinațiile complexe cu fosfină ca liganzi neutri, legătura este determinată de tăria relativă a legăturii σ , iar legătura $\text{Pd}-\text{N}$ este mult mai stabilă. În combinațiile cu trifenilarsină, legătura π $\text{Pd}-\text{S}$ se realizează într-o măsură suficientă pentru ca izomerul de tipul $\text{M}-\text{SCN}$ să poată fi de asemenea obținut; cu tributilarsina, care este un acceptor π ceva mai slab decât trifenilarsina, se obține în stare solidă numai izomerul în care legătura se realizează prin sulf, deși la topire se formează și izomerul de forma $\text{M}-\text{NCS}$.

Pentru stabilirea proprietăților ligandului care pot fi corelate cu modul de legare al ionului SCN^- , —Pd—SCN sau Pd—NCS— Bertini și Sabatini [20] studiază efectul asupra acestei legături, al diferiților liganzi organici substituiți al căror atom donor este un azot aromatic.

Considerînd diversele particularități ale liganzilor, autorii încearcă să explice modul de coordonare al ionului SCN în combinațiile studiate.

Basolo și colaboratorii [29, 30] subliniază contribuția factorului steric, la determinarea modului de legare al ionului SCN^- , în aceste combinații complexe.

Pe baza datelor spectrale IR s-a stabilit că în combinația $[\text{Pd}(\text{dien})\text{SCN}]\text{X}$ — unde dien este ligandul tridentat dietilentriamina, care nu formează legături π — ionul SCN^- se leagă prin sulf, în timp ce pentru combinația conținînd aceleași ligand însă tetrasubstituit, $[\text{Pd}(\text{Et}_4\text{dien})\text{NCS}]\text{X}$, modificarea stabilă este aceea în care legătura se realizează prin azot.

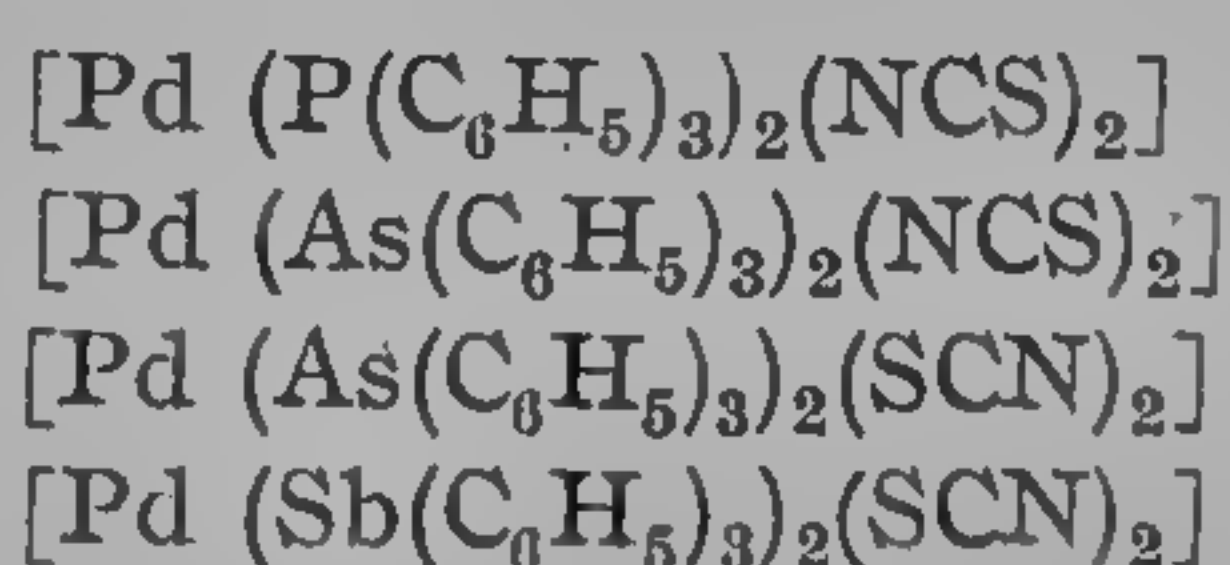
Modificarea observată în legarea ionului SCN^- în aceste combinații pare să fie determinată de efectul steric produs de cele patru grupe etil. Această comportare devine evidentă dacă se ține seama de cerințele spațiale ale celor două tipuri de legături.

Determinările structurale arată că deși ionul liber este liniar, unghiul legăturii metal-ligand este diferit în cele două modificări. În combinațiile în care legătură se realizează prin azot, unghiul legăturii metal-ligand este circa 180° , în timp ce în combinațiile în care legătura se realizează prin sulf, unghiul este circa 100° .

Datorită acestui fapt, cerințele sterice ale legăturii M—SCN sînt mai mari decît acelea ale legăturii M—NCS [31].

Este de remarcat faptul că în majoritatea cazurilor considerate, schimbarea liganzilor determină atît modificarea factorilor electronici cît și a celor sterici. În general, însă este imposibil de a atribui în mod precis contribuția fiecăruia din acești factori. Din această cauză, Burmeister și Basolo consideră că atît factorii sterici cît și electronici sînt responsabili pentru variațiile observate în tipul de legătură metal — CNS.

În unele cazuri, factorul steric acționează în același sens ca și proprietățile electronice ale liganzilor. Compararea din acest punct de vedere a combinațiilor:



ilustrează acest lucru.

Trifenilfosfina este un acceptor π mai bun, iar pe de altă parte din cauza volumului mai mic al fosforului, grupele fenil sînt situate mai aproape de ionul metalic și determină o împiedicare sterică mai mare. Din cauza volumului mai mare al stibiului, cele trei grupe fenil sînt mai îndepărtate

de paladiu, în combinația conținând trifenilstibina, ceea ce înseamnă că efectul steric al acestui ligand este mai mic decât acela al trifenilfosfinei.

Discutând legătura ionului SCN^- în derivații carbonilului de mangan, Wojcicki și Faron [19] subliniază importanța sarcinii efective a metalului și a ordinului de legătură $\pi \text{M}=\text{CO}$. Într-un derivat triocianato-carbonil, ordinul de legătură $\pi \text{M}=\text{CO}$ poate juca un rol important, în stabilizarea unui anumit tip de legătură metal — CNS^- . Când legătura π este relativ slabă, metalul preferă legătura prin atomul de sulf, mult mai polarizabil. Legătura prin intermediul atomului de sulf contribuie la creșterea sarcinii negative la metal și astfel mărește gradul de legătură $\pi \text{M}=\text{CO}$. Când participarea metalului la legătură π cu grupele carbonil are loc într-o măsură suficient de mare, preferința acestuia se poate schimba de la atomul de sulf la atomul de azot. Astfel de situații pot să apară în cazurile în care starea de oxidare a atomului central descrește, sau când monoxidul de carbon este înlocuit cu liganzi acceptori π mai slabi. Ionul $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NCS}^-$ oferă un exemplu din prima categorie, iar combinațiile $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{L}_2(\text{NCS})$ și $\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2(\text{NCS})_2$ (32) din a doua.

Din cele de mai sus rezultă că gradul de legătură π , $\text{M}=\text{CO}$, controlează capacitatea de polarizare a metalului și la o anumită valoare poate schimba preferința acestuia de la un atom donor al ionului SCN^- , la celălalt. Cu alte cuvinte o legătură π puternică determină comportarea metalului central ca un element de clasă (a), în timp ce o legătură π slabă contribuie la comportarea acestuia ca un element de clasă (b).

c. SELENOCIANATO- ȘI IZOSELENOCIANATO-COMBINAȚII

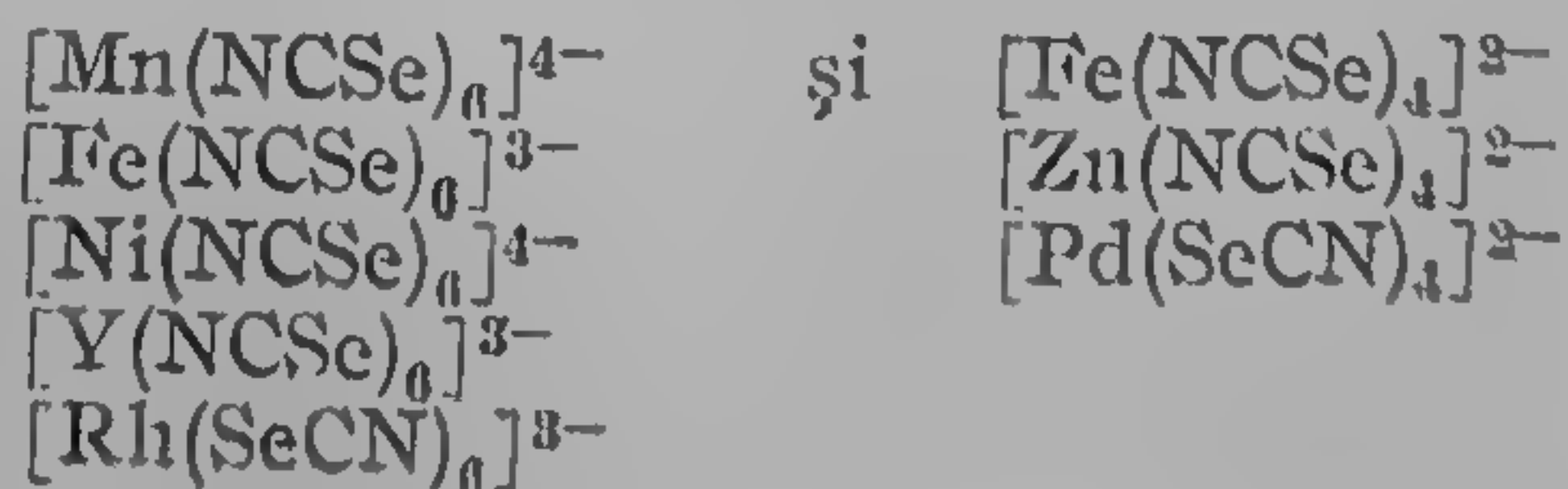
Studii recente efectuate asupra combinațiilor complexe ale metalelor tranziționale conținând ca liganzi pe de o parte ionul SCN^- , pe de altă parte ionul SeCN^- au subliniat comportarea coordinativă asemănătoare a celor doi liganzi.

Întocmai ca ionul SCN^- , ionul SeCN^- poate funcționa ca un ligand ambidentat, cu atom donor azot sau selen.

Datele existente referitoare la combinațiile complexe conținând acest ligand conduc la concluzia că, în general, metalele din clasa (b) formează legături de tipul $\text{M}-\text{SeCN}$ ca, de exemplu, $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SeCN})_6]$, $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{SeCN})_4]$ în timp ce metalele din clasa (a) formează legături $\text{M}-\text{NCSe}$, de exemplu, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{NCSe})_4]$ [33] și $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCSe})_6]$ [34].

Recent, Burmeister și colaboratorii au preparat o altă serie de combinații complexe, conținând ca singur ligand ionul SeCN^- .

Combinațiile obținute corespund formelor generale $[\text{M}(\text{SeCN})_6]^{n-}$ și $[\text{M}(\text{SeCN})_4]^{2-}$, și anume:



În această serie de combinații ca și în seria tiocianatocombinațiilor respective, trecerea de la comportarea de clasă (a) la comportarea de clasă (b) apare la rodiiu trivalent. Stabilirea atomului donor al ionului SeCN^- se poate face pe baza modificărilor observate în spectrele IR ale combinațiilor respective, modificări determinate de modul de coordinare al acestuia.

Pentru cei doi izomeri de legătură, M-SeCN și M-NCS , frecvența de valență C-Se are valori diferite — deplasările fiind considerate față de aceeași frecvență în selenocianatul „ionic” (KSeCN , 558 cm^{-1}).

Modificările determinate de coordonarea ionului SeCN^- prin azot sau selen, în regiunea considerată, sînt asemănătoare celor determinate de coordonarea ionului SCN^- , prin azot sau sulf în regiunea de absorbție atribuită frecvenței C-S .

Astfel în combinațiile în care se stabilește o legătură, M-NCS , frecvența de valență C-Se se deplasează spre numere de undă mai mari, în timp ce în combinațiile în care legătura se realizează prin selen (M-SeCN), această frecvență este deplasată spre numere de undă mai mici.

Sabatini și Bertini [20] arată de asemenea că întocmai ca și pentru ionul NCS^- , frecvența de deformare NCSe are valori caracteristice, în funcție de natura atomului donor al ligandului.

Datorită acestui fapt, pentru combinațiile complexe conținînd ca ligand ionul SeCN^- , par a fi valabile corelații asemănătoare celor stabilite între parametrii spectrali IR și modul de coordinare al ionului SCN^- .

Asemănarea în comportarea coordinativă a celor doi liganzi SCN^- și SeCN^- ; menționată mai sus, încetează însă atunci cînd în sfera de coordinare a combinațiilor considerate sînt prezenți și alți liganzi pe lîngă ionii NCS^- și NCSe^- .

După cum s-a arătat, în astfel de combinații modul de coordinare al ionului SCN^- poate fi determinat de mai mulți factori.

Pentru combinațiile conținînd ionul SeCN^- , datele existente indică modul „normal” de coordinare, anume prin intermediul azotului pentru elementele de clasă (a) și prin intermediul selenului, pentru elementele de clasă (b).

Burmeister și Gysling [35] reușesc să prepare prima pereche de combinații complexe, izomeri de legătură, conținînd ionul selenocian, și anume $[\text{Pd}(\text{Et}_4\text{dien})\text{X}]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, unde Et_4dien = tetraetilendiamina, iar $\text{X}^- = \text{SeCN}^-$ sau NCSe^- .

Cele două modifiții se deosebesc prin spectrele lor electronice și IR. În spectrul IR al uneia din modifiții, frecvența de valență C-Se apare la 510 cm^{-1} , iar frecvența de valență C-N , la $2\,125\text{ cm}^{-1}$, în timp ce pentru a doua modifiție aceste frecvențe apar la 618 cm^{-1} (C-Se) și respectiv la $2\,090\text{ cm}^{-1}$ (C-N).

Modifiția în care legătura se realizează prin selen, izomerizează complet în dimetilformamidă, la modifiția în care legătura se realizează prin azot.

Deoarece amina tridentată care funcționează ca ligand neutru în această combinație nu are orbitale acceptoare π de energie joasă disponibile, preferința pentru atomul de azot al ligandului ambidentat este atribuită interacțiilor sterice. Această interpretare este confirmată de comportarea combinației $[\text{Pd}(\text{dien SeCN})\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$, care conține ligandul nesubstituit pentru care nu s-a observat izomerizarea de la legătura $\text{Pd}-\text{SeCN}$ la legătura $\text{Pd}-\text{NCSe}$.

Izomeri de legătură sînt de asemenea posibili și pentru combinațiile complexe conținînd liganzi neutri ca ureea și tioureea. Deși astfel de izomeri n-au fost izolați, liganzii indicați mai sus pot manifesta în combinațiile lor complexe moduri de coordinare diferite.

Din studiul spectrelor IR ale unor combinații complexe conținînd ureea s-a atribuit legătura prin azot a acestui ligand, în combinațiile în care atomul metalic central este $\text{Pt}(\text{II})$ și $\text{Pd}(\text{II})$ și legătura prin oxigen în combinațiile în care atomul central este $\text{Cr}(\text{III})$, $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Zn}(\text{II})$ și $\text{Cu}(\text{II})$ [36].

În spectrele IR ale combinațiilor complexe cu tiouree de tipul $[\text{M}\{\text{SC}(\text{NH}_2)_2\}_4]\text{Cl}_2$, în care M este $\text{Pt}(\text{II})$, $\text{Pd}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$ și $\text{Ni}(\text{II})$ [37] au fost observate numai benzi atribuite vibrației de valență metal-sulf.

- [1] Jorgensen, S. M., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 5, 169, (1893).
- [2] Pearson, R. G., Henry, P. M., Bergman, Y. G. și Basolo, F., *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 5920, (1954).
- [3] Murmann, R. K. și Taube, H. *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 4886, (1956).
- [4] Basolo, F. și Hamnaker, G. S. *Inorg. Chem.*, 1, 1, (1962); *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 1001, (1960).
- [5] Fee, W. E., Garner, C. S. și Bach, J. N. *Inorg. Chem.*, 6, 87, (1967).
- [6] Goodgame, D. M. I. și Hitchmann, M. A. *Inorg. Chem.*, 3, 1398, (1964).
- [7] Goodgame, D. M. I. și Hitchmann, M. A. *Inorg. Chem.*, 5, 1303, (1966).
- [8] Nakamoto, K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley and Sons, Inc., New York, London, 1963, p., 151—155.
- [9] Jorgensen, C. K. *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*, Pergamon Press, Oxford, 1962, p. 109.
- [10] Gray, H. B. *Lectures on Electrons and chemical Bonding*, 1965, p. 151, 198.
- [11] Schmidtke, H. H. *Z. Phys. Chem.*, 45, 305, (1965); *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 252, (1965).
- [12] Ballhausen, C. J. și Gray, H. P. *Molecular Orbital Theory*, Benjamin, New York 1964, p. 78.
- [13] Powell, J. și Shaw, B. L. *J. Chem. Soc.*, (1965), 3879.
- [14] Chatt, J. și Shaw, B. L. *J. Chem. Soc.*, (1962), 5075.
- [15] Burmeister, J. L. și Timmer, R. C. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 1973, (1966).

- [16] Basolo, F. și Burmeister, J. L. *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 1700, (1963).
- [17] Turco, A. și Pecile, L. *Nature*, 191, 66, (1961).
- [18] Chatt, J. Ahrland și Davies, *Quart. Rev.*, 12, 265, (1958).
- [19] Farnon, M. A. și Wojcicki A., *Inorg. Chem.*, 4, 857, (1965); 4, 1402 (1965).
- [20] Bertini, I. și Sabatini, A. *Inorg. Chem.*, 5, 1025, (1966); 4, 959, (1965); 4, 1665, (1965).
- [21] Nicpon, N. și Meck, D. W. *Inorg. Chem.*, 6, 145, (1967).
- [22] Chamberlain, M. M. și Bailar, J. C. *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 6412, (1959).
- [23] Michell, P. C. H. și Williams, R. J. *J. Chem. Soc.*, (1960), 1912.
- [24] Lewis, J. Nyholm, R. S. și Smith, P. W. *J. Chem. Soc.*, (1961), 4590.
- [25] Forster, D. și Goodgame, D. M. L. *J. Chem. Soc.*, (1965), 262; (1965), 1286.
- [26] Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 3533, (1963).
- [27] Jorgensen, C. K. *Inorg. Chem.*, 3, 1201, (1964).
- [28] Basolo, F., Baddley, W. H. și Burmeister, J. L., *Inorg. Chem.*, 3, 1202, (1964).
- [29] Burmeister, J. L. și Basolo, F. *Inorg. Chem.*, 3 158, (1964).
- [30] Basolo, F., Gray, H. B. și Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 4200, (1960).
- [31] Lewis, J. și Nyholm, R. S. *J. Chem. Soc.*, (1961), 4590.
- [32] Booth, G. și Chatt, J. *J. Chem. Soc.*, (1962), 2099.
- [33] Cotton, F. A. *Inorg. Chem.*, 1, 565, (1962).
- [34] Michelson, K. *Acta Chim. Scand.*, 17, 1811, (1963).
- [35] Burmeister, J. L. și Gysling, H. *J. Chem. Comm.*, 11, 543, (1967).
- [36] Penland, R. B., Mizushima, S., Curran, C. și Quagliano, J. V. *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 1575, (1957).
- [37] Yamaguchi, A., Penland, B., Mizushima, S., Lane, T. J. și Quagliano, J. V. *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 527, (1958).

P A R T E A A T R E I A

PROPRIETĂȚILE COMBINAȚIILOR COMPLEXE

PROPRIETĂȚI MAGNETICE

În capitolul referitor la legătura chimică în combinații complexe s-a arătat, într-un mod general, contribuția teoriilor folosite în studiul acestor combinații — teoria legăturii de valență, teoria câmpului cristalin și teoria câmpului liganzilor — la interpretarea proprietăților lor magnetice.

Pe baza ultimelor două teorii s-a arătat modul în care, simetria vecinătății și tăria interacției ei cu ionul magnetic central, determină multiplicitatea de spin a stării fundamentale a acestuia într-o combinație complexă dată.

S-a stabilit astfel că într-un câmp de simetrie octaedrică, independent de mărimea lui Δ_0 , starea fundamentală a unui ion metalic central cu configurația d^1 , d^2 , d^3 , d^8 , sau d^9 , trebuie să corespundă numărului maxim de electroni impari, cu alte cuvinte în aceste condiții numărul electronilor impari este același cu cel al ionului liber.

Pentru combinațiile în care ionul metalic central are configurațiile d^4 , d^5 , d^6 și d^7 distribuția electronilor depinde de mărimea lui Δ_0 .

Cînd valoarea acestui parametru este situată sub o anumită valoare critică, starea fundamentală a sistemului rezultă din termenul cel mai jos din punct de vedere energetic al ionului liber, adică din termenul de multiplicitate de spin maximă. Din contră pentru sistemele în care valoarea parametrului de scindare Δ_0 depășește această valoare critică, starea fundamentală rezultă dintr-un termen mai înalt în energie, al ionului liber, de multiplicitate de spin mai joasă, care în aceste condiții devine mai stabil, reprezentînd astfel starea fundamentală a sistemului.

Cu alte cuvinte, în combinațiile pentru care efectul de perturbare al vecinătății apreciat prin Δ_0 este slab, numărul de electroni impari va fi cel maxim posibil, în timp ce pentru combinațiile în care acest efect este foarte puternic, numărul de electroni impari, va fi mai mic.

Considerații de același gen pot fi folosite pentru diverse configurații d^n în câmpuri cu simetrie tetraedrică.

În aceste cazuri însă, — așa cum s-a menționat și cu altă ocazie — datorită faptului că parametrul de scindare Δ_T are o valoare mică, care nu pare

să depășească valoarea critică respectivă, toate combinațiile complexe cunoscute cu această configurație au multiplicitatea de spin maximă.

Fără să se dezvolte teoria magnetismului acestor combinații, în cele ce urmează se va discuta problema deosebit de interesantă a combinațiilor complexe cu comportare magnetică anormală.

1. COMBINAȚII COMPLEXE CU COMPORTARE MAGNETICĂ ANORMALĂ

Cercetările efectuate asupra proprietăților magnetice ale combinațiilor complexe au stabilit o comportare magnetică anormală pentru o serie de combinații ale metalelor tranziționale. În funcție de mecanismul pe baza căruia se poate interpreta această anomalie în comportarea magnetică, se disting trei categorii de astfel de combinații. O primă categorie se referă la acele combinații, pentru care comportarea magnetică anormală este determinată de existența unui echilibru între stări de spin diferite ale sistemului, cu menținerea nealterată a configurației. În formă generală, un astfel de echilibru poate fi reprezentat

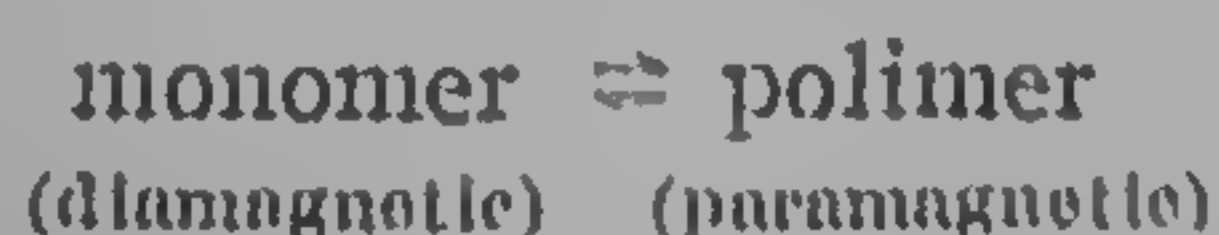
$$\text{spin-înalt} \rightleftharpoons \text{spin-jos}$$

Un echilibru spin-înalt — spin-jos se poate întâlni atât la combinațiile complexe hexacoordinate cât și la cele tetracoordinate. Pentru prima categorie de combinații, echilibrul se poate stabili în condițiile în care tăria câmpului creat de liganzi e foarte apropiată de energia de cuplare a electronilor. Pentru combinațiile tetracoordinate, un astfel de echilibru devine posibil în cazul în care energia de separare între cele două stări de spin diferite ale sistemului considerat este de ordinul de mărime al energiilor termice.

A doua categorie cuprinde combinațiile a căror comportare magnetică anormală este determinată de existența unor echilibre între specii structurale diferite ale aceleiași combinații — echilibre configuraționale.

Apariția echilibrelor structurale în soluțiile sau topiturile unor combinații complexe este generată de modificări în energia câmpului creat de liganzi, care la rândul lor sînt determinate de modificări în configurația din jurul ionului metalic central.

Astfel de modificări pot să apară a) fie ca o consecință a formării unor specii hexacoordinate, prin adăugarea a două molecule de solvent polar, în soluție de solvenți cu capacitate mare de coordinare, b) fie datorită unui proces de asociere intermoleculară — în soluții de solvenți inerți — proces care duce la stabilirea unui echilibru de asociere de forma:



fie în sfîrșit c) datorită unei reorientări a liganzilor, care conduce la un echilibru configurațional de forma



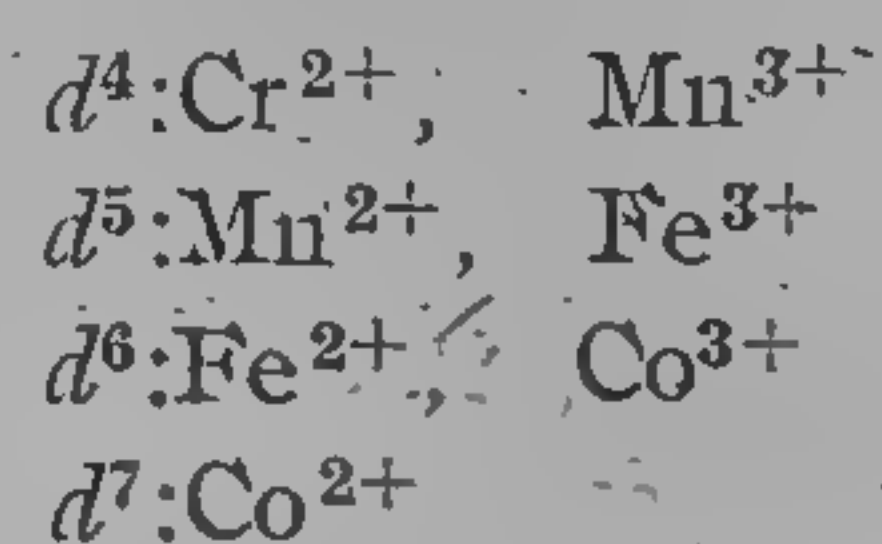
A treia categorie de combinații complexe, care prezintă comportare magnetică anormală sînt acelea pentru care această comportare este determinată de interacția antiferomagnetică, între electronii impari a doi sau mai mulți ioni metalici într-o combinație complexă.

Deoarece în capitolul „stereochemia combinațiilor complexe” au fost discutate categoriile de combinații a căror comportare magnetică anormală se explică pe baza unor echilibre structurale, în cele ce urmează, vor fi tratate numai combinațiile pentru care această comportare este atribuită unui echilibru între stări de spin diferite.

a. ECHILIBRE SPIN-ÎNALT SPIN-JOS LA COMBINAȚII COMPLEXE CU NUMĂR DE COORDINAȚIE ȘASE

După cum se știe, în funcție de tăria cîmpului pe care-l produc, liganzii, pot forma cu ionii metalici combinații complexe corespunzătoare celor două stări electronice fundamentale, cunoscute, în general, sub denumirea de configurații cu spin-înalt și spin-jos. Liganzii care produc un cîmp slab, generează combinații cu spin-înalt, în timp ce liganzii care produc un cîmp puternic, determină formarea combinațiilor complexe cu spin-jos.

Într-un cîmp de simetrie octaedrică, posibilitatea existenței unor stări de spin diferite, pentru cazul cîmpului slab și puternic apare pentru următoarele configurații electronice:



Aceasta înseamnă, că în funcție de tăria cîmpului creat de liganzi, momentele magnetice ale combinațiilor complexe în care ionul metalic central are una din configurațiile indicate mai sus, trebuie să corespundă uneia din cele două valori extreme. Deși pentru majoritatea combinațiilor complexe, aceasta este situația, totuși pentru unele combinații de fier, cobalt și nichel se constată momente magnetice intermediare, între cele două valori extreme.

În conformitate cu teoria cîmpului liganzilor, tranziția între cele două stări de spin, spin-înalt și spin-jos, are loc în mod discontinuu, la o anumită valoare Δ a tăriei cîmpului, foarte apropiată de energia medie π de cuplare a electronilor.

Cînd într-o combinație complexă se realizează astfel de condiții, cîmpul liganzilor poate să stabilizeze cele două configurații — spin-înalt și spin-jos — în aproximativ aceeași măsură.

Cu alte cuvinte pentru o tărie a cîmpului liganzilor Δ , foarte apropiată de energia de cuplare π , energiile celor două configurații — spin-înalt și spin-jos — nu diferă prin mai mult decît kT , adică separarea între cele două stări de multiplicitate diferită, este în domeniul accesibil din punct de

vedere termic. În asemenea cazuri, popularea relativă a celor două stări de spin ale sistemului considerat, trebuie să fie de mărime comparabilă și să varieze cu temperatura. Cu alte cuvinte, în asemenea sisteme este posibilă stabilirea unui echilibru între cele două stări de spin.

Detectarea și caracterizarea cantitativă a punctelor de intersecție între stări de spin diferite pentru ioni metalici de diferite stereochemii, prezintă un interes deosebit, deoarece pe de o parte aceasta ar procura o verificare și în același timp o extindere a teoriei câmpului liganzilor, iar pe de altă parte pe această cale s-ar putea obține informații privind structura electronică a ionilor metalici centrali.

În cele ce urmează, se vor considera mai îndeaproape câteva cazuri de astfel de echilibre.

Din cele indicate mai sus reiese că în mod normal, pentru combinațiile complexe hexacoordinate se pot prevedea momente magnetice cu valori situate în domenii limitate, în jurul celor două valori extreme, corespunzătoare câmpului slab și puternic.

Cu toate acestea pentru unele combinații complexe hexacoordinate se constată momente magnetice cu valori intermediare, ca și o variație a acestora cu temperatura. Ideea unui echilibru între modificări cu spin-înalt și spin-jos, pe baza căruia să se explice comportarea magnetică anormală, observată la unele combinații complexe, nu este nouă, ea a fost propusă încă în 1933 de către Bozza [1]. În același timp, Cambi și Szego [2] au explicat pe baza unui mecanism analog momentele magnetice anormale la temperatura camerei, ca și variația cu temperatura a susceptibilităților magnetice, ale unei serii de combinații complexe ale fierului trivalent cu dialchilditiocarbamați.

O lucrare recentă [3] confirmă momentele magnetice anormale ale acestor combinații la temperatura camerei.

Figgins și Busch [4] au obținut de asemenea o serie de combinații complexe hexacoordinate ale cobaltului bivalent cu α -diimine, ale căror momente magnetice au valori „intermediare”, la temperatura camerei. Pentru a explica aceste momente magnetice anormale, autorii au propus un echilibru între modificările cu spin-înalt și spin-jos, adică între stările de spin dublet și cvartet.

Pentru a verifica exactitatea acestei presupuneri Busch și colaboratorii [5] au urmărit variația cu temperatura a momentului magnetic al combinației (2,6-piridin-dial dihidrazona)₂CoJ₂ într-un domeniu cuprins între 80 și 373°K. S-a stabilit astfel că momentul magnetic al acestei combinații variază de la 1,9 M.B. (80°K) la 3,7 M.B. (373°K).

Presupunând un moment magnetic de 1,9 M.B. pentru starea dublet și de 5,2 M.B. pentru starea cvartet, autorii au calculat pentru diversele temperaturi la care au făcut determinări, fracțiunea molară din fiecare specie. Reprezentarea logaritmului constantei de echilibru pentru transformarea:



în funcție de $1/T$ conduce la o linie dreaptă.

Seria combinațiilor complexe de fier bivalent cu formula generală $[\text{Fe}(\text{phen})_2\text{X}_2]$ oferă un domeniu deosebit de indicat pentru detectarea de echilibre între stări de spin.

În această serie se întâlnesc atât combinații de tip spin-înalt cât și de tip spin-jos, multiplicitatea stării fundamentale fiind determinată de poziția ligandului X în seria spectrochimică. Dacă $\text{X}=\text{Cl}^-$, Br^- , J^- , N_3^- , OCN^- , HCOO^- , CH_3COO^- se formează combinații complexe de tip spin-înalt [6]. La temperatura camerei, momentele magnetice ale acestor combinații au valori cuprinse între 5,0 și 5,3 M.B., valori numai ceva mai mari decât cele prevăzute numai din formula de spin. Dacă $\text{X}=\text{CN}^-$, CNO^- , NO_2^- se obțin combinații complexe diamagnetice [7].

Determinând momentele magnetice ale seriei de combinații $[\text{Fe}(\text{phen})_2\text{X}_2]$ unde $\text{X}=\text{Cl}^-$, Br^- , J^- , N_3^- , SCN^- , SeCN^- , Baker și Bobonick [8] observă o modificare neobișnuită cu temperatura a momentului magnetic pentru combinațiile în care $\text{X}^-=\text{SCN}^-$ și SeCN^- .

König și Madeja [9] au urmărit variația susceptibilității magnetice a acestor două combinații cu temperatura în intervalul 440–77°K. Pe baza rezultatelor astfel obținute, autorii menționați atribuie comportarea magnetică anormală observată la aceste combinații unui echilibru între stările $^5T_2(t_{2g})^4(e_g)^2$ și $^1A_1(t_{2g})^6$.

Momentele magnetice ale celor două combinații $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ și $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$ care la 440°K sînt $\sim 5,20$ M.B. prezintă o scădere pronunțată la o anumită temperatură critică, 174°K pentru prima combinație și 232°K pentru a doua, ajungînd la temperatura de 77,4° la o valoare de 0,65 M.B., respectiv 0,84 M.B.

Aceste rezultate concordă calitativ cu prevederile făcute pe baza ecuației lui Van Vleck, pentru o stare fundamentală 1A_1 , cu o separare mică față de starea 5T_2 superioară.

Valorile parametrilor Mössbauer, obținute pentru cele două combinații la 293°K, reprezintă valorile prevăzute pentru o stare 5T_2 , în timp ce valorile obținute la 77°K indică o stare 1A_1 .

Pe baza acestor rezultate s-a ajuns la concluzia că deasupra temperaturii critice, cele două combinații se găsesc într-o stare 5T_2 , iar sub această temperatură într-o stare 1A_1 .

Comportarea magnetică anormală a acestor două combinații se explică deci prin existența unui echilibru termic între stările fundamentale 5T_2 și 1A_1 . Acest echilibru este însoțit de modificări importante în dimensiunile moleculare.

Existența echilibrului între cele două stări este confirmată și de modificările observate în spectrele electronice și IR ale combinațiilor considerate în funcție de temperatură. Din benzile atribuite tranzițiilor $d-d$ au fost apreciate valorile parametrilor spectrali Δ și B pentru ambele stări 5T_2 și 1A_1 .

b. COMBINAȚII COMPLEXE CU NUMĂR DE COORDINAȚIE PATRU

Combinațiile complexe tetracoordinate ale nichelului bivalent au ocupat o poziție deosebită din acest punct de vedere.

Aceste combinații au fost citate în mod frecvent ca primele exemple de aplicare a „criteriului magnetic al tipului de legătură”, și au fost clasificate pe baza acestui criteriu ca plan-pătrate sau tetraedrice, respectiv dia — sau paramagnetice.

Datorită acestui fapt, susceptibilitățile magnetice anormale observate la soluțiile și topiturilor unor combinații complexe tetracoordinate ale nichelului bivalent au fost explicate, prin stabilirea unui echilibru între aceste două configurații.

Aceasta explică de asemenea faptul că izomeria stării de spin a combinațiilor complexe de nichel a constituit o problemă mult discutată și controversată.

Dacă pentru combinațiile complexe tetracoordinate diamagnetice ale nichelului bivalent s-a acceptat, în general, o structură plan pătrată, structurile și configurațiile combinațiilor tetracoordinate paramagnetice, nu sînt în toate cazurile bine definite.

Pe baza teoriei lui Pauling, acestor combinații li s-a atribuit o structură tetraedrică (cu configurația orbitalelor de legătură $4s4p^3$).

Deși pentru ionii metalici cu configurațiile d^3 , d^4 , d^5 și d^6 este formal posibilă existența combinațiilor complexe tetraedrice de tip spin-jos nu se cunoaște nici o astfel de combinație. Explicația constă în faptul că într-un câmp de simetrie tetraedrică, parametrul de scindare Δ este mult prea mic pentru a produce împerecherea spinilor pentru electronii 3 d . Pentru electronii 4 d și mai ales pentru electronii 5 d , pare că această împerechere ar fi posibilă chiar în combinațiile complexe cu structură tetraedrică.

Dacă inițial, combinațiilor complexe tetracoordinate paramagnetice ale nichelului bivalent li s-a atribuit o configurație tetraedrică, aplicarea teoriei câmpului liganzilor la rezolvarea unor astfel de probleme a condus la concluzia că structura plan-pătrată poate fi menținută și în stare triplet.

Din acest punct de vedere, un interes deosebit prezintă combinațiile pentru care stările dia și paramagnetice au energii suficient de apropiate, pentru a permite popularea termică a ambelor stări.

Comportarea magnetică anormală a combinațiilor complexe tetracoordinate de simetrie necubică ale nichelului bivalent a fost interpretată pe baza teoriei câmpului liganzilor de către Maki [10] și Ballhausen și Liehr [11].

Ambele tratări conduc la concluzia că într-o combinație complexă plan-pătrată, energiile relative ale stărilor electronice singlet și triplet — situate într-un domeniu îngust de energie — depind de intensitatea și simetria câmpului electrostatic al liganzilor. Datorită acestui fapt starea electronică fundamentală a combinațiilor plan-pătrate este în mod considerabil sensibilă, la geometria și / sau tăria câmpului liganzilor. În funcție de

aceste caracteristici ale câmpului, starea fundamentală a unei astfel de combinații poate fi un singlet (combinație diamagnetică), sau un triplet (combinație paramagnetică).

Topirea sau dizolvarea unei astfel de combinații poate determina modificări în câmpul liganzilor care acționează efectiv asupra ionului metalic central. Aceste modificări pot fi atribuite fie variațiilor care apar în lungimile de legătură și în unghiurile de legătură, fie perturbației electrostatice axiale, determinată de moleculele de solvent, care acționează ca dipoli de-a lungul axei z . În ambele cazuri, consecința este o descreștere în energie a stării triplet cea mai joasă, față de energia stării singlet cea mai joasă.

În ceea ce privește comportarea magnetică anormală a acestor combinații în stare solidă, tratarea teoretică arată că energiile relative ale stărilor singlet și triplet pot fi foarte sensibile la natura celor doi liganzi, localizați axial, deasupra și dedesubtul planului, conținând ionul metalic central și atomii donori ai celor patru liganzi coordinați la acesta. Dacă liganzii axiali sînt comparabili cu liganzii situați în plan, în ceea ce privește tăria legăturii lor cu ionul metalic central, structura combinației complexe poate fi considerată, în mod grosier octaedrică, iar starea triplet devine starea fundamentală. Dacă tăria câmpului creat de liganzii axiali este mică, starea singlet este coborîtă în energie, față de starea triplet. Se ajunge astfel la concluzia că, la o anumită valoare a tăriilor relative ale câmpului creat de liganzii axiali și de cei din plan, stările singlet și triplet pot coexista.

Cu alte cuvinte dacă separarea între nivelele energetice situate jos devine comparabilă cu energia termică, moleculele se vor distribui între cele două stări, în conformitate cu legea lui Maxwell-Boltzmann, iar combinația complexă respectivă va fi paramagnetică cu un moment magnetic intermediar cuprins între 0 și 3,2 M.B.

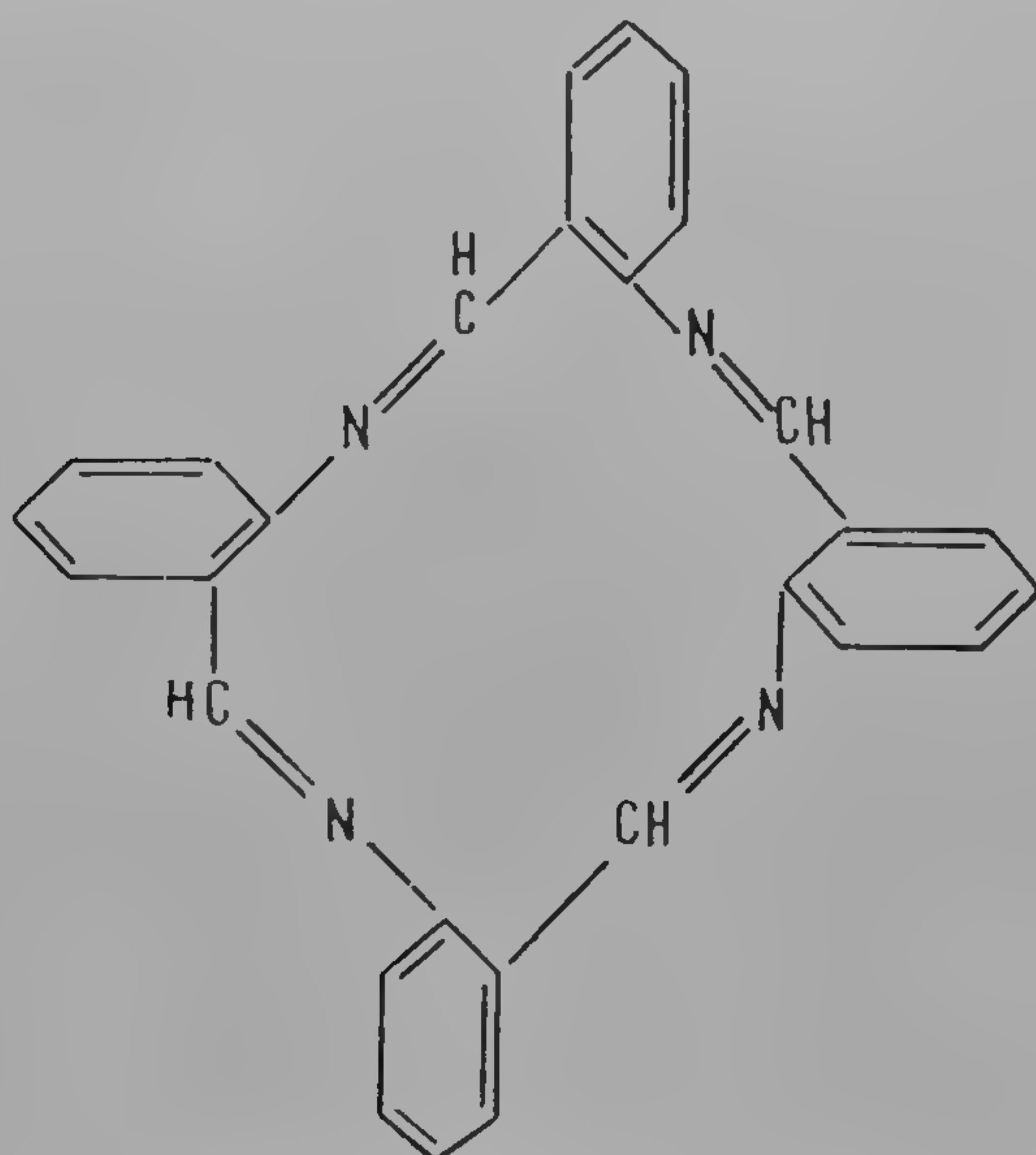
Goodgame și Venanzi [14] au examinat perturbația axială produsă de anionii X în combinațiile complexe de forma generală NiL_4X_2 , unde L_4 reprezintă un câmp plan produs de patru atomi donori proveniți de la doi liganzi bidentati. Rezultatele obținute arată că anionii cu capacitate de coordinare neglijabilă sau joasă, conduc la combinații complexe diamagnetice, în timp ce anionii cu capacitate de coordinare medie sau bună conduc la combinații paramagnetice, ale căror momente magnetice — la temperatura camerei — sînt concordante cu acelea ale combinațiilor complexe de nichel octaedrice sau slab tetragonale. În această serie nu au fost obținute combinații cu momente magnetice intermediare la temperatura camerei. Pe baza comportării lor magnetice, combinațiile studiate au fost împărțite în două grupe, și anume cu stări fundamentale singlet și cu stări fundamentale triplet. Pentru combinațiile de forma $(N,N\text{-di}t\text{etiletilendiamina})_2NiX_2$, tranziția magnetică apare în mod abrupt între cloro și bromo-derivați, iar pentru combinațiile $(N,N\text{-dimetiletilendiamina})_2NiX_2$, între bromo-și iodo-derivați.

O comportare magnetică anormală, atribuită de asemenea unui echilibru singlet-triplet în stare solidă, a fost semnalată de Hort și colaboratorii

[12] pentru combinația (N,N'-dietiltiouree) $_4$ NiCl $_2$. La temperatura camerei, această combinație are un moment magnetic anormal a cărui dependență de temperatură nu urmează legea Curie-Weiss.

Bromo-derivatul analog, diamagnetic la temperatura camerei, devine slab paramagnetic la temperaturi mai înalte.

Mellson și Busch [13] studiază efectul perturbării axiale determinate de anioni asupra proprietăților magnetice ale combinațiilor complexe în care câmpul plan este produs de un ligand macrociclic închis, conținând patru atomi donori de azot, tetrabenzol (b,f,j,n) [1,5,9,13] tetraazociclohexadecin — prescurtat T A A B.



Rezultatele măsurătorilor magnetice efectuate la temperatura camerei — tabela 15 — indică o modificare netă în comportarea magnetică a combinațiilor studiate. Cu creșterea perturbației axiale, produsă de anioni, se constată o creștere a momentului magnetic de la diamagnetism prin paramagnetism parțial — caracterizat de momente magnetice intermediare —, la paramagnetism complet.

Combinațiile complexe obținute cu anioni cu capacitate de coordinare slabă ca ClO $_4^-$, BF $_4^-$, B(C $_6$ H $_5$) $_4^-$ sînt diamagnetice și prin urmare sînt caracterizate printr-o stare fundamentală singlet.

Momentele magnetice ale combinațiilor complexe care conțin anioni cu capacitate de coordinare mare ca J $^-$, NCS $^-$, NO $_3^-$, corespund stării fundamentale triplet. Combinațiile complexe conținînd anionii Cl $^-$ și Br $^-$ au momente magnetice cu valori intermediare între cele două extreme.

Tabela 15

 Proprietățile magnetice ale combinațiilor $\text{Ni}(\text{TAAB})\text{X}_2$ la temperatura camerei

Combinație	T°K	$\chi_M \cdot 10^6$	μ_{ef} M.B.
$\text{Ni}(\text{TAAB})(\text{ClO}_4)_2$	300	- 35	a
$\text{Ni}(\text{TAAB})(\text{BF}_4)_2$	300	-122	a
$\text{Ni}(\text{TAAB})[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$	300	-206	a
$\text{Ni}(\text{TAAB})\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	293	614	1,47
$\text{Ni}(\text{TAAB})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	293	931	1,68
$\text{Ni}(\text{TAAB})\text{J}_2$	299	4 000	3,21
$\text{Ni}(\text{TAAB})(\text{NO}_3)_2$	301	4 250	3,22
$\text{Ni}(\text{TAAB})(\text{NCS})_2$	302	3 960	3,21

a) În toate cazurile a fost observat un paramagnetism rezidual mic.

Pentru sistemele studiate se poate presupune că în tranziția de la starea fundamentală singlet la starea triplet, câmpul creat de liganzii în plan rămîne practic constant. Acest lucru este confirmat și de faptul că spectrul IR, atribuit ligandului este aceeași atît în combinația conținînd anionul perclorat diamagnetică cît și în aceea conținînd tiocianat, paramagnetică, cu excepția unor schimbări foarte mici în poziția unor benzi. Ținînd seama de interacțiile intramoleculare puternice din interiorul ligandului macro-ciclic, ar fi de așteptat ca orice modificare substanțială în legătura metal — atom donor să producă modificări în diverse moduri de vibrație IR ale ligandului.

Spectrele de reflexie în domeniul vizibil efectuate pe substanțe în stare solidă indică aceleași modificări în starea fundamentală, ca și cele care rezultă din comportarea magnetică a acestor combinații. Astfel pentru combinațiile în care anionii sînt ClO_4^- , BF_4^- și $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$, spectrele de reflexie indică prezența unor specii plane de nichel (II) în timp ce pentru combinațiile conținînd anionii J^- , NO_3^- și NCS^- , aceste spectre indică prezența unor specii de nichel (II) într-o înconjurare octaedrică sau tetragonală. Spectrele obținute pentru cloro- și bromo-derivat prezintă caracterele ambelor tipuri de spectre indicate mai sus.

Pe baza rezultatelor obținute se ajunge la concluzia că pentru un domeniu mic de valori ale tăriei câmpului liganzilor, de o parte și alta a punctului de „intersecție” a stărilor fundamentale singlet-triplet, energia de separare între cele două stări are o valoare comparabilă cu energiile termice.

În urma distribuției termice, între stările singlet și triplet se stabilește următorul echilibru



a cărei constantă poate fi calculată din relația $K_{ec} = N_H/N_L$, unde N_L și N_H reprezintă fracțiunile molare ale modifițiilor cu spin-jos și spin-înalt. Aceste mărimi pot fi calculate din momentele magnetice, determinate la diverse temperaturi, presupunînd pentru modifiția de tip spin-înalt un moment magnetic de 3,2 M.B., iar pentru modifiția de tip spin-jos, un moment de 0,5 M.B. (atribuit unui paramagnetism rezidual). (Aceste valori sînt

deduse din valorile momentelor magnetice ale combinației $\text{Ni}(\text{TAAAB})(\text{NCS})_2$ cu spin-înalt și $\text{Ni}(\text{TAAAB})(\text{ClO})_4$ cu spin-jos.)

Cu ajutorul valorilor constantei de echilibru, determinate la diverse temperaturi, au fost calculate variațiile de entalpie și entropie pentru acest echilibru. Valorile ΔH , obținute pe această cale sînt comparabile cu energiile termice, ceea ce înseamnă că variații mici de temperatură pot să conducă la populări diferite ale stărilor $^3B_{1g}$ și $^1A_{1g}$ și prin urmare la momente magnetice diferite.

Din rezultatele prezentate reiese că iodul care conduce la o combinație complexă de tip spin-înalt se comportă ca un agent de coordinare mai bun decît clorul și bromul.

Deoarece cu excepția cloro- și bromo-derivatului toate celelalte combinații sînt anhidre, ar fi posibil ca molecula de apă să afecteze capacitatea de coordinare a anionilor Cl^- și Br^- și prin urmare să contribuie la modificarea stării de spin a ionului de nichel. Au fost semnalate și alte combinații complexe tetragonale ale nichelului, în care moleculele de apă par să aibă o asemenea contribuție.

- [1] Bozza, G. *Gazz. Chim. Ital.*, 63,778, (1933).
- [2] Cambi, L. și Szego, L., *Ber.*, 66,656, (1933).
- [3] White, A. H. *Austral. J. Chem.*, 17,294, (1964).
- [4] Figgins, P. E. și Busch, D. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 82,820, (1960).
- [5] Stoufer, R. C. Busch, D. H. și Hadley, W. B. *J. Am. Chem. Soc.*, 83,3732, (1961).
- [6] Madeja, K. și König, E. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25,377, (1963).
Basolo, F. și Dwyer, F. P. *J. Am. Chem. Soc.*, 76,1454, (1954).
- [7] Madeja, K. *Chem. Svesti.*, 19,186, (1965).
Beck, W. și Schneider, E. *Chem. Ber.*, 95,3048, (1962).
- [8] Baker, W. A. și Bobonick, H. M. *Inorg. Chem.*, 3,1184, (1964).
- [9] König, E. și Madeja, K. *Inorg. Chem.*, 6,48, (1967).
- [10] Maki, G. *J. Chem. Phys.*, 28,651, (1958).
- [11] Ballhausen, C. J. și Liehr, A. D. *J. Am. Chem. Soc.*, 81,538, (1959).
- [12] Hort, S. L. Bouchard, R. J. și Carlin, R. L. *J. Am. Chem. Soc.*, 86,519, (1964).
- [13] Mellson, G. A. și Busch, D. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 86,4830, (1964).
- [14] Goodgame, D. M. L. și Venanzi, L. M. *J. Chem. Soc.*, (1963), 616; (1963), 1125.

UNELE PARTICULARITĂȚI ALE SPECTRELOR DE ABSORBȚIE ALE COMBINAȚIILOR COMPLEXE

1. INTRODUCERE

Datorită faptului că spectrele de absorbție ale combinațiilor complexe reprezintă în momentul de față un mijloc important de cercetare a acestor combinații — a structurii electronice, a simetriei, a configurației izomerilor geometrici — lucrările efectuate în acest domeniu au cunoscut în ultima vreme o dezvoltare vertiginoasă.

Pe lângă perfecționarea aparaturii spectrale și a tehnicii de lucru, la această dezvoltare, a contribuit într-o măsură considerabilă și un factor cu caracter teoretic, și anume posibilitatea interpretării rezultatelor experimentale pe baza teoriilor câmpului cristalin și a câmpului liganzilor.

Originea absorbției în domeniul vizibil și ultraviolet apropiat a rămas multă vreme neclară, datorită faptului că în marea majoritate a cazurilor componenții unei combinații complexe — ionul metalic central și liganzii — nu absorb în această regiune.

O interpretare riguroasă a spectrelor de absorbție electronice ale combinațiilor complexe ar trebui să explice în primul rând originea absorbției în acest domeniu și în al doilea rând, forma benzilor și intensitatea lor.

În cele ce urmează vor fi discutate câteva aspecte teoretice și experimentale referitoare la spectrele de absorbție ale combinațiilor complexe în domeniul vizibil și ultraviolet, începând cu o scurtă prezentare istorică a modului în care au fost cercetate și interpretate aceste proprietăți și încheind cu aplicarea teoriei câmpului cristalin și teoriei câmpului liganzilor, pe baza cărora se poate realiza o interpretare riguroasă a spectrelor de absorbție ale combinațiilor complexe.

Culoarea caracteristică, proprietate comună multor combinații complexe, ceea ce indică o absorbție în domeniul vizibil, a atras de mult atenția cercetătorilor în acest domeniu.

Încă înainte de teoria coordinației a lui Werner au existat încercări de a stabili o legătură între culoarea unei combinații complexe și prezența anumitor grupări, adică între culoarea și compoziția combinației respective.

S-a constatat însă că prezența unor anumite grupe într-o astfel de combinație nu corespunde unei culori specifice.

Werner a întreprins de asemenea un studiu sistematic asupra culorii combinațiilor complexe ajungând la concluzia că, această proprietate, este mai curînd o funcție de modul de aranjare al liganzilor în jurul ionului metalic central, decît de compoziția acesteia.

Werner constată de asemenea că în cazul combinațiilor de cobalt trivalent, culoarea depinde într-o măsură considerabilă de natura atomilor donori ai celor șase liganzi.

Astfel, șase atomi de oxigen determină o culoare verde sau albastră, doi atomi de oxigen și patru de azot conduc la combinații de culoare purpurie sau roșie în timp ce un atom de oxigen și cinci de azot conduc la combinații de culoare roșie-cărămizie. Dacă în jurul ionului metalic sînt coordinați șase liganzi cu azot ca atom donator, se obțin combinații de culoare galbenă. Pe observații de acest gen s-a bazat unul dintre argumentele pentru atribuirea modului de legare al ionului NO_2^- în cei doi izomeri de legătură ai combinației $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$. Izomerului de culoare roșie i s-a atribuit legătura $\text{Co}-\text{ONO}$, iar celui de culoare galbenă legătura $\text{Co}-\text{NO}_2$.

În jurul anului 1920, Shibata și mai tîrziu Tsuchida întreprind un studiu sistematic asupra spectrelor de absorbție ale combinațiilor complexe de cobalt, crom și nichel.

Deoarece un număr mare de cercetători au interpretat structura combinațiilor complexe, considerînd trei benzi de absorbție în domeniul vizibil și ultraviolet, în studiul spectrelor de absorbție ale combinațiilor de forma generală $[\text{Co}(\text{NH}_3)_{6-n}(\text{NO}_2)_n]^{(3-n)+}$, cercetătorii japonezi consideră de asemenea importante trei benzi de absorbție.

Din studiile spectrale efectuate asupra acestor combinații, Tsuchida ajunge la concluzia că înlocuirea unei grupări NO_2^- cu o moleculă de NH_3 are un efect hipsocrom pentru prima bandă, și un efect batocrom pentru cea de-a doua. Din această comportare, Tsuchida conchide că primele două benzi au surse diferite. El atribuie prima bandă, din domeniul lungimilor de undă mari (450—550 $\text{m}\mu$) tranzițiilor electronice în nivelul incomplet al ionului metalic central, iar cea de-a doua bandă, de la lungimi de undă ceva mai mici (320—400 $\text{m}\mu$) tranziției electronilor care iau parte la legătura coordinativă.

Există combinații complexe ca, de exemplu, $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$, care nu prezintă maxime de absorbție în domeniul primei benzi, ci numai în domeniul celei de-a doua și a treia. Deoarece electroni de legătură sînt conținuți în mod sigur și în această combinație complexă, Tsuchida ajunge la concluzia că prima bandă nu apare în mod necesar în urma formării legăturilor coordinative. Observații asemănătoare s-au făcut și asupra altor combinații complexe.

Banda a doua pare a fi o funcție de legătură și această bandă este considerată de Tsuchida, absorbția caracteristică a combinației complexe.

Pe baza datelor acumulate pentru nitro-aminele complexe de cobalt, Shibata și Tsuchida stabilesc că, banda a treia de absorbție de la lungimi

de undă foarte mici apare numai atunci când în combinația respectivă există două grupări acide, în poziție trans, una față de alta.

Cînd tehnica experimentală a permis cercetarea absorbției și sub 240 mμ s-a dovedit că și diaciotetraminele cu structură cis prezintă absorbție în acest domeniu însă la lungimi de undă mai mici decît 250 mμ.

Studiind spectrele de absorbție ale combinațiilor complexe de cobalt și crom trivalent în regiunea 220-650mμ, Linhard și Weigel stabilesc că absorbția soluțiilor aminelor complexe ale acestor elemente se compune din absorbția caracteristică nucleului complex propriu-zis, din absorbția anionului hidratat și din absorbția datorită asociațiilor de tipul $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}]^{2+}$. Spectrul de absorbție al ionului $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ constă din benzi care își au originea în ionul metalic central și benzi atribuite liganzilor.

Din această succintă prezentare a unora dintre cele mai importante lucrări, care au încercat o interpretare a spectrelor de absorbție ale combinațiilor complexe se ajunge la concluzia că pentru aceste combinații, originea absorbției rămîne încă neclară. Toate aceste lucrări nu s-au putut ridica deasupra faptelor experimentale, observate, pe care au încercat să le interpreteze. Concluzia foarte importantă care se desprinde din lucrările referitoare la spectrele de absorbție ale combinațiilor complexe din această perioadă este aceea că benzile de absorbție din domeniul lungimilor de undă mari — vizibil și ultravioletul apropiat — sînt determinate de procese care au loc în învelișul electronic *d* incomplet al ionului metalic central, fără să se poată face precizări mai concrete în acest sens.

Teoriile pe baza cărora a fost posibilă interpretarea originii și particularităților benzilor de absorbție ale combinațiilor complexe sînt: teoria cîmpului cristalin și teoria cîmpului liganzilor.

În domeniul la care se limitează această tratare anume vizibil și ultraviolet, o combinație complexă prezintă cîteva benzi de absorbție foarte diferite ca intensitate și formă — care fără îndoială au origini diferite. Datorită acestui fapt în cele ce urmează se vor discuta unele particularități ale acestor spectre, în funcție de originea benzilor de absorbție, și anume:

- benzi atribuite cîmpului liganzilor (vizibil și ultraviolet apropiat);
- benzi atribuite proceselor de oxidoreducere — benzi cu transfer de sarcină (ultraviolet);
- benzi proprii ligandului.

2. BENZI ATRIBUITE CÎMPULUI LIGANZILOR

În discutarea teoriilor folosite în studiul combinațiilor complexe s-a subliniat insuficiența unora din aceste teorii, că teoria electrostatică precuantică și teoria legăturii de valență în explicarea spectrelor de absorbție ale acestor combinații.

Problema dificilă în explicarea acestor proprietăți a fost stabilirea nivelurilor energetice între care au loc tranzițiile care determină absorbția în domeniul vizibil și ultraviolet apropiat. Acest lucru a devenit posibil

numai în momentul în care s-a stabilit efectul câmpului electric creat de liganzi asupra stărilor ionului metalic central. Cu alte cuvinte, benzile de absorbție observate în spectrele combinațiilor complexe, în domeniul vizibil și ultravioletul apropiat, sînt determinate de tranziții electronice între nivelele energetice care rezultă în urma scindării termenilor ionului metalic central sub acțiunea câmpului creat de liganzi.

Aceasta înseamnă că o interpretare riguroasă a spectrelor de absorbție ale combinațiilor complexe în acest domeniu este posibilă numai pe baza teoriei câmpului cristalin și teoriei câmpului liganzilor, cu ajutorul cărora se pot stabili nivelele energetice ale sistemului considerat.

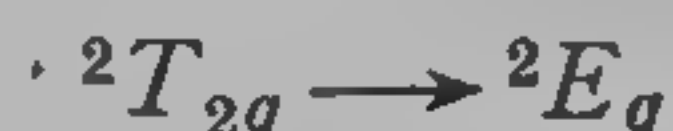
Pe baza acestor teorii vor fi discutate în cele ce urmează unele din cele mai importante particularități ale spectrelor de absorbție ale combinațiilor complexe, și anume acelea referitoare la numărul benzilor de absorbție, la forma și intensitatea lor.

Originea absorbției în domeniul lungimilor de undă mari este, după cum s-a spus, câmpul creat de liganzi. Aceasta reiese în primul rînd din faptul că diferențele de energie între orbitalele d , neechivalente în câmp cristalin, diferențe apreciate prin parametrul de scindare Δ , sînt relativ mici. Aceasta înseamnă că numărul benzilor prezente în spectrul de absorbție al unei combinații complexe, în domeniul lungimilor de undă mari, este determinat de numărul nivelelor energetice posibile pentru sistemul considerat.

După cum se știe din discutarea teoriei câmpului cristalin, numărul unor astfel de nivele este determinat de configurația electronică a ionului metalic central și de simetria câmpului creat de liganzi.

Datorită acestui fapt, examinarea diagramei nivelelor de energie ale unui sistem dat permite aprecierea numărului benzilor lui de absorbție în domeniul lungimilor de undă mari.

În cele ce urmează, vor fi considerate din acest punct de vedere configurațiile d^n , care au fost discutate și la tratarea teoriei câmpului cristalin și anume d^1 și d^2 . Astfel, de exemplu, pentru o combinație complexă în care ionul metalic central are configurația d^1 , cum este $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, se prevede, — pe baza acestei teorii, — o singură tranziție în domeniul vizibil, și anume de la starea fundamentală T_{2g} , la prima stare excitată E_g , care corespunde promovării singurului electron d din nivelul t_{2g} în nivelul e_g . Adică:



Dacă nu se ține seama de modificarea lungimii legăturii metal-ligand, în urma acestei tranziții electronice, parametrul de scindare Δ este o măsură a frecvenței maximului de absorbție, conform relației:

$$\Delta = h\nu = E(E_g) - E(T_{2g})$$

Efectul câmpului cristalin (a cărui tărie, apreciată prin Δ , crește de la zero la valori foarte mari) asupra energiei termenilor ionului central cu configurație d^1 , poate fi urmărită într-o diagramă Orgel de felul celei indicate în figura 27.

Experimental, în spectrul acestei combinații, în domeniul lungimilor de undă mari se constată prezența unei singure benzi de absorbție.

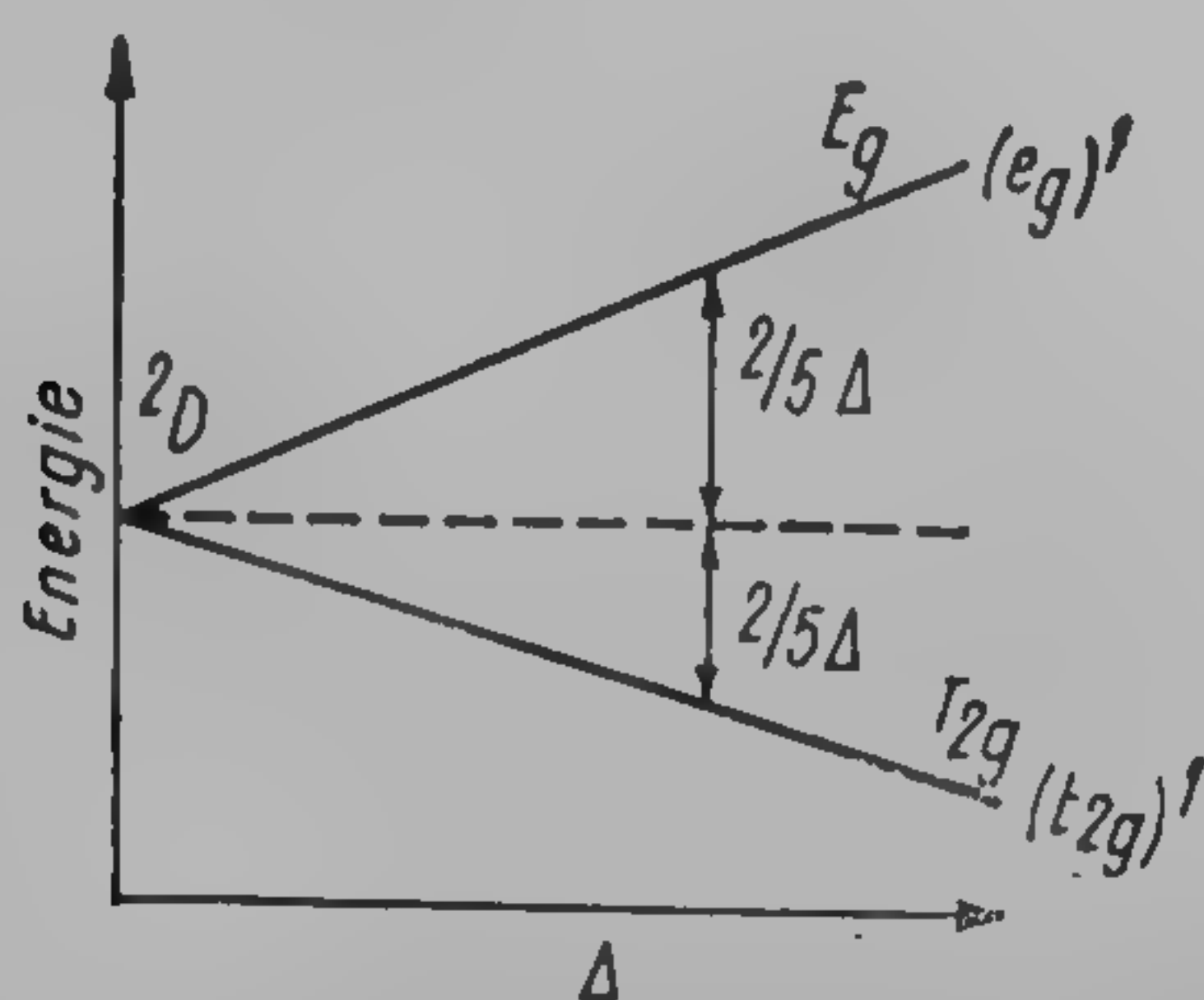


Fig. 27. Diagrama nivelelor de energie pentru configurația d^1 , într-un câmp de simetrie octaedrică.

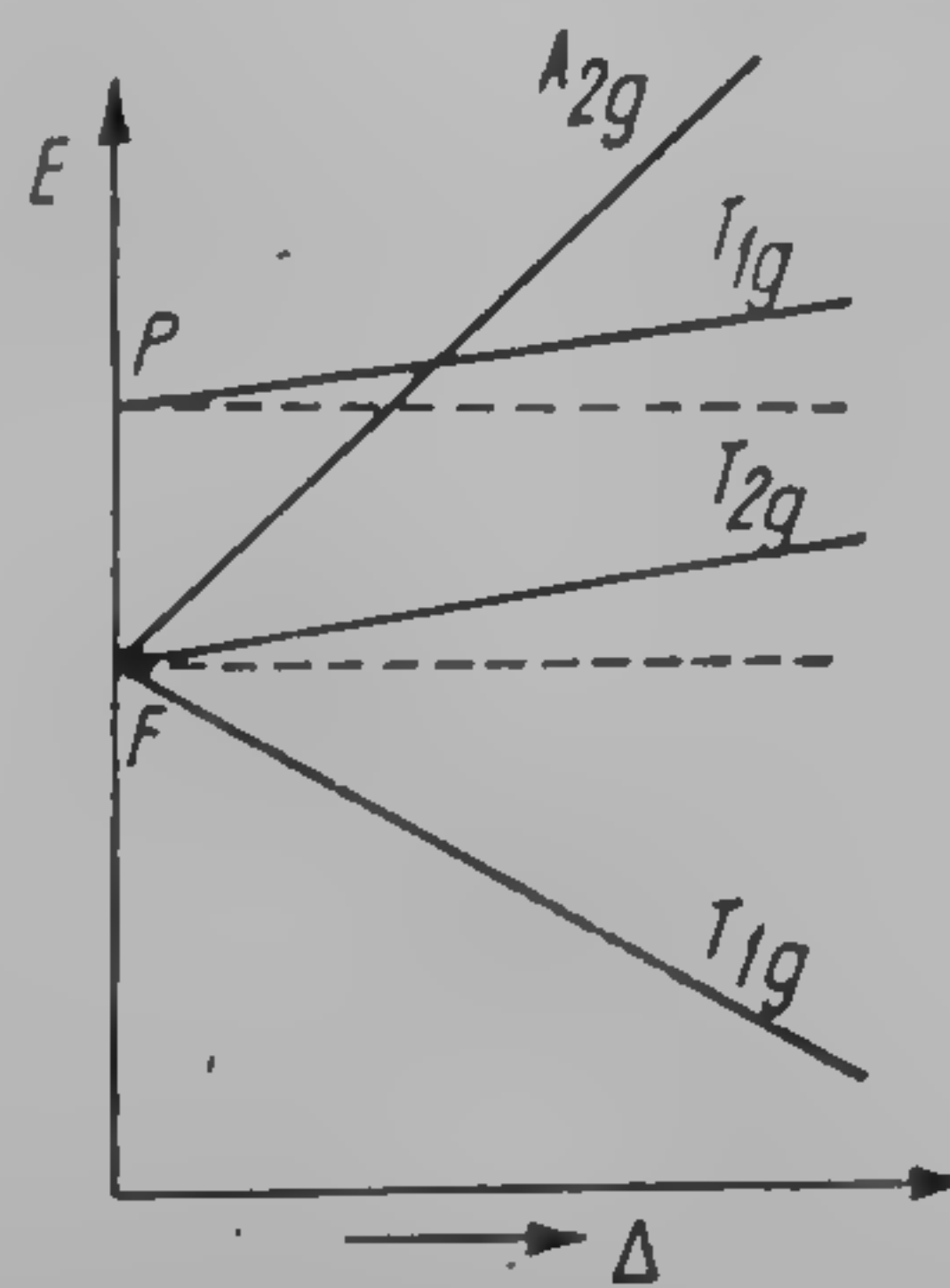


Fig. 28. Diagrama nivelelor de energie pentru configurația d^2 , într-un câmp de simetrie octaedrică.

Astfel de tranziții, între termeni energetici care provin din stările atomice d ale ionului metalic central se numesc tranziții $d-d$.

În același mod se poate prevedea o singură bandă de absorbție în această regiune și pentru combinațiile complexe în care ionul metalic central are configurația d^0 . Astfel, de exemplu, într-un câmp de simetrie octaedrică, starea fundamentală a ionului Cu^{2+} , 2E_g corespunde configurației $t_{2g}^6 e_g^3$ și singura stare excitată este ${}^2T_{2g}$ cu configurația $t_{2g}^5 e_g^4$.

Cu alte cuvinte o combinație complexă de acest tip prezintă o comportare spectrală analogă cu cea a unei combinații octaedrice în care ionul central are configurația d^1 . Aproape toate combinațiile complexe ale cuprului bivalent prezintă în această regiune o singură bandă de absorbție, care este însă neobișnuit de largă. Această caracteristică a benzii se poate explica — după cum se va arăta mai departe — prin devierea combinațiilor complexe ale cuprului bivalent de la simetria octaedrică regulată.

Spectrele de absorbție ale combinațiilor complexe în care ionul metalic central are mai mulți electroni d , sînt mult mai complicate, deoarece în astfel de sisteme există mai multe nivele energetice, între care sînt posibile tranziții electronice.

Pentru o combinație de simetrie octaedrică al cărei ion metalic central are configurația d^2 , de exemplu $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, se pot prevedea, pe baza nivelelor de energie, reprezentate prin diagrama Orgel din figura 28 trei tranziții, și anume:

$${}^3T_{1g}(F) \longrightarrow {}^3T_{2g}(F)$$

$${}^3T_{1g}(F) \longrightarrow {}^3T_{1g}(P)$$

$${}^3T_{1g}(F) \longrightarrow {}^3A_{2g}$$

Primele două corespund tranziției unui electron din nivelul t_{2g} în nivelul e_g adică tranziției de la configurația $(t_{2g})^2$ la configurația $(t_{2g})(e_g)$; în timp ce ultima corespunde tranziției ambilor electroni, adică trecerii de la configurația $(t_{2g})^2$ la configurația $(e_g)^2$. Astfel de tranziții sînt relativ puțin probabile și de aceea au intensități reduse. Experimental nu a fost observată această tranziție. Spectrele obținute pentru combinațiile complexe octaedrice ale vanadiului trivalent constau din două benzi de absorbție atribuite primelor două tranziții, care în cazul combinației $[V(H_2O)_6]^{3+}$ apar la circa 17000 și 24000 cm^{-1} .

Pentru interpretarea spectrelor de absorbție ale combinațiilor complexe în care se realizează un câmp puternic este mult mai indicată teoria câmpului liganzilor.

Deoarece în aceste condiții, termenii cu anumite valori, L și S își pierd sensul, interpretarea spectrelor de absorbție ale combinațiilor complexe nu se mai poate limita numai la considerarea scindării termenului fundamental al ionului liber.

Pe baza teoriei câmpului liganzilor, absorbția acestor combinații se explică prin tranziția unui electron dintr-o orbitală moleculară în alta sau prin schimbarea direcției spinului, în interiorul aceleiași orbitale.

Cu alte cuvinte dacă se cunoaște distribuția energetică a orbitalelor moleculare și repartizarea electronilor în aceste orbitale, adică configurația electronică a combinației considerate se pot prevedea tranzițiile care conduc la absorbție în acest domeniu de lungimi de undă.

Din examinarea diagramei orbitalelor moleculare pentru o combinație complexă octaedrică de simetrie O_h , se ajunge la concluzia că tranziția care corespunde celei mai mari lungimi de undă, reprezintă tranziția unui electron din nivelul t_{2g} (neliant) în nivelul e_g (antiliant). Acest lucru este evident datorită faptului că orbitalele t_{2g} reprezintă nivelul ocupat cel mai înalt, iar orbitalele e_g^* reprezintă nivelul liber cel mai jos.

După ce s-a stabilit originea absorbției și numărul benzilor care pot să apară în spectrul unei combinații complexe date, în domeniul lungimilor de undă mari, altă problemă care trebuie discutată, este aceea referitoare la stabilirea tranzițiilor posibile între diversele nivele energetice. Considerarea acestei probleme se reduce în fond la discutarea regulilor de selecție pe baza cărora se pot determina tranzițiile electronice care conduc la absorbție optică. După cum se va arăta și în cele ce urmează, considerarea regulilor de selecție permite explicarea altei caracteristici a spectrelor de absorbție ale combinațiilor complexe, și anume a intensității benzilor.

Fără să se dezvolte această problemă, în cele ce urmează se vor indica numai cîteva din particularitățile regulilor de selecție, aplicate la combinațiile complexe, necesare unei aprecieri calitative a caracteristicilor spectrelor de absorbție ale acestor combinații.

a. REGULI DE SELECȚIE

Dacă în domeniul lungimilor de undă mici apar benzi de absorbție extrem de intense ($\varepsilon_{max} \simeq 10^4 - 10^5$) în domeniul lungimilor de undă mari, apar o serie de benzi slabe, cu un coeficient de extincție ε_{max} foarte mic (mai mic decât 50).

Aceasta înseamnă că tranzițiile care determină absorbția în domeniul lungimilor de undă mari sînt tranziții interzise. Așa cum s-a stabilit benzile de absorbție din această regiune pot fi interpretate ca tranziții $d-d$, adică tranziții între nivele care rezultă din aceeași configurație d^n , și anume tranziții de la termenul fundamental al sistemului considerat la termeni de energie mai înaltă.

Regulile care guvernează tranzițiile electronice între diverse nivele energetice ale unei combinații complexe pot fi formulate în modul următor.

Tranzițiile în care de la starea fundamentală la starea excitată se modifică numărul electronilor impari, sînt interzise de spin sau multiplicitate.

Tranzițiile în interiorul unui grup de orbitale dat, p sau d , adică tranziții care conduc numai la o redistribuire a electronilor în același nivel dat, sînt Laporte interzise, dacă molecula are centru de simetrie.

Pentru a înțelege modul în care operează regulile de selecție în combinațiile complexe, în cele ce urmează acestea vor fi considerate mai îndeaproape.

După cum se știe în cele mai multe cazuri, configurația stării fundamentale dă naștere la un număr oarecare de termeni. În aceste cazuri vor fi posibile în primul rînd tranziții de la termenul fundamental la ceilalți termeni ai aceleiași configurații. Deoarece termenul fundamental este termenul cu spin maxim, aceste tranziții care determină o rearanjare a electronilor în aceeași configurație sînt toate interzise de spin; cu toate acestea în anumite cazuri ele pot să apară cu intensitate slabă.

Pe lîngă acestea sînt posibile de asemenea tranziții care au loc între termenul fundamental și termeni excitați, care corespund tranziției unui electron din nivelul t_{2g} în nivelul e_g . Unele din aceste tranziții pot fi de asemenea spin interzise. Tranzițiile care au loc între termenul fundamental și termeni excitați cu aceeași multiplicitate de spin sînt permise.

Intr-o combinație complexă cu simetrie octaedrică, toate aceste tranziții, care în realitate reprezintă tranziții $d-d$, sînt interzise de simetrie.

Caracterul interzis pentru aceste tranziții rezultă din faptul că într-o combinație complexă care posedă un centru de simetrie — cum este o combinație complexă octaedrică — toate stările care rezultă dintr-o configurație d^n , au caracter g . Pentru astfel de sisteme sînt permise numai tranziții de tipul $g \rightarrow u$, în timp ce tranzițiile $g \rightarrow g$ și $u \rightarrow u$ sînt interzise.

Dacă această regulă ar fi întru totul valabilă, tranzițiile între diverse stări care rezultă din aceeași configurație d^n — într-un câmp de simetrie octaedrică, ar trebui să aibă o intensitate de absorbție zero.

În realitate aceste tranziții au loc, dar benzile respective au intensități mult mai mici decât intensitatea prevăzută pentru tranzițiile electronice permise de simetrie.

Mecanismul care face posibil acest lucru este acela numit cuplare vibronică.

În mod calitativ, acest mecanism poate fi interpretat în sensul că la un moment dat în cursul vibrațiilor normale, unele molecule pot suferi o distorsiune ușoară de la configurația octaedrică regulată care distruge centrul de simetrie.

În aceste condiții stările care rezultă din configurația d^n , nu-și mai păstrează în mod riguros caracterul lor g ; orbitalele d și p sînt „amestecate” și tranziția apare între nivele d cu cantități diferite de caracter p , devenind astfel ușor permisă. Intensitatea acestor tranziții este în mod grosier proporțională cu gradul de amestecare.

Aceste tranziții sînt vibronic permise, iar efectul este descris ca o cuplare vibronică.

În combinațiile complexe ale manganului (II) cu configurația d^5 , toate tranzițiile $d-d$ sînt interzise atît de multiplicitate cît și Laporte. Dacă nu ar avea loc cuplarea vibronică, aceste combinații ar fi incolore. În realitate, ionul $[M_n(H_2O)_6]^{2+}$ este colorat slab roz, benzile de absorbție ale acestei combinații în domeniul vizibil se caracterizează printr-o intensitate foarte redusă. Într-o combinație complexă tetraedrică, care nu prezintă centrul de simetrie, tranzițiile $d-d$ sînt ceva mai intense decît într-o combinație octaedrică.

Pe baza fenomenului de cuplare vibronică — menționat mai sus — care poate fi tratat folosind metodele teoriei grupurilor se poate arăta că toate tranzițiile între termenii diferitelor configurații $(t_{2g})^m(e_g)^n$, sînt permise vibronic, unele din aceste benzi fiind spin-interzise și foarte slabe, altele spin-permise și comparativ puternice.

b. LĂRGIMEA BENZILOR

În spectrele de absorbție ale combinațiilor complexe, în domeniul vizibil și ultraviolet se observă atît benzi largi cît și benzi foarte înguste de intensitate mică. În general s-a constatat că benzile de absorbție cele mai puternice, adică benzile atribuite tranzițiilor permise de multiplicitate sînt largi în timp ce unele benzi de absorbție slabe — interzise de multiplicitate — sînt ascuțite. Orgel explică această diferență, pornind de la faptul că toate tranzițiile permise de multiplicitate corespund unui transfer de electroni din nivelul t_{2g} în nivelul e_g , adică $t_{2g} \rightarrow e_g$. O astfel de tranziție conduce la o stare excitată în care distanța internucleară de echilibru, între ionul metalic central și ligand este mai mare decît în starea fundamentală.

Cu alte cuvinte în stările excitate, ionul metalic central interacționează cu vecinătatea lui într-un mod calitativ diferit, față de același ion în starea fundamentală. Dacă vecinătatea ionului central este oarecum variabilă, cum se întîmplă în soluția unui ion complex, energia tranziției va depinde atunci de pozițiile momentane ale moleculelor vecine și de aceea va fi ea înșăși ușor variabilă. Acest lucru conduce la o lărgire a benzilor de absorbție. În cazul mult mai general, excitarea optică poate să apară fără nici

o modificare în distanța internucleară, molecula fiind într-o stare excitată vibrațional. În aceste condiții pot să apară mai multe linii care corespund la diferite stări excitate vibrațional, așa de aproape una de alta încât nu se pot distinge. Tranziția conduce atunci la o bandă largă.

Unele tranziții spin-interzise nu afectează distribuția electronilor în nivelele respective, ci modifică numai orientarea relativă a spinilor, conducând astfel la o rearanjare a electronilor într-un nivel dat. În aceste condiții se observă linii foarte ascuțite. Astfel, în combinațiile complexe ale cromului (III) apare o tranziție de la o stare fundamentală care conține în nivelul t_{2g} trei electroni impari la o stare excitată în care, doi electroni în acest nivel sînt împerecheați, iar al treilea este impar. În astfel de tranziții, interzise de multiplicitate, diferența între distanțele internucleare de echilibru ale stărilor excitată și fundamentală este mică. Datorită acestui fapt astfel de tranziții conduc la linii ascuțite.

Lărgirea unei benzi poate să apară de asemenea ca o consecință a devierii sistemului respectiv de la simetria perfect cubică. Combinațiile complexe ale cuprului bivalent (configurație d^9) de forma generală $[\text{CuA}_6]^{2+}$ prezintă un exemplu din acest punct de vedere.

Ținînd seama de efectul asimetriei interne asupra nivelelor energetice ale ionului centrul, se constată că în astfel de combinații sînt posibile trei tranziții în locul singurei tranziții prevăzută pe baza nivelelor de energie într-un câmp octaedric. Datorită faptului că scindarea este relativ mică, tranzițiile sînt apropiate ca energie și benzile se pot suprapune formînd o bandă compusă, largă.

c. INFLUENȚA LIGANZILOR. SERIA SPECTROCHIMICĂ

Încă înainte de apariția teoriei câmpului cristalin în spectrele de absorbție ale combinațiilor complexe octaedrice au fost observate o serie de regularități. Astfel, de exemplu, s-a observat că înlocuirea succesivă a J^- cu Br^- , Cl^- și H_2O deplasează sistemul de benzi spre lungimi de undă progresiv mai mici. Efecte similare au fost observate și la alți liganzi, astfel încît a devenit posibilă clasificarea acestora pe baza efectelor lor spectrale, ceea ce a condus la seria spectrochimică a liganzilor:



adică ordinea în care liganzii determină absorbție la lungimi de undă din ce în ce mai mici.

În mod grosier, acest efect pare a fi independent de natura atomului central.

Seria indicată mai sus a fost alcătuită și discutată de Tsuchida și este cunoscută ca seria spectrochimică a lui Tsuchida.

Pentru liganzii poliatomici care se pot lega prin atomi donori diferiți, poziția în seria spectrochimică este determinată de natura atomului donor respectiv. O astfel de serie a atomilor donori este



Pe baza teoriei câmpului cristalin apare evident faptul că parametrul care descrie seria spectrochimică, este parametrul de scindare în câmp cristalin, Δ .

În seria indicată mai sus, Δ crește mai mult sau mai puțin independent de ionul metalic central, de la stînga la dreapta. Cu alte cuvinte pentru combinațiile complexe ale unui ion metalic dat, energia primei benzi de absorbție trebuie să crească de-a lungul acestei serii.

În realitate însă există, șiruri spectrochimice diferite pentru diferiți atomi metalici centrali. Pe lîngă aceasta pentru ionii centrali cu configurațiile d^4 , d^5 , d^6 , d^7 , în care multiplicitatea stării fundamentale este diferită în funcție de natura câmpului creat de liganzi pot să apară două tipuri distincte de comportare spectrală. În astfel de cazuri, influența liganzilor asupra spectrelor de absorbție trebuie să fie caracterizată prin două șiruri spectrochimice.

Dependența spectrochimică a diferitelor benzi de absorbție poate fi apreciată prin mărimea $d(\Delta E)/d(\Delta)$, care, în același timp este și o măsură a lărgimii benzilor. Acest raport reprezintă dependența variației de energie (ΔE fiind diferența între energia stării finale și inițiale) de parametrul de scindare Δ .

Din cele de mai sus reiese că se poate prevedea o dependență spectrochimică numai pentru acele tranziții $d-d$ care determină modificarea numărului de electroni în nivelele t_{2g} și e_g , adică pentru tranziții spin-permise. În felul acesta apare clar faptul că deplasările spectrale ale diferitelor benzi și forma „largă” a benzilor spin-permise sînt strîns înrudite astfel, încît pot fi exprimate prin aceeași mărime. Cu alte cuvinte, cu cît banda este mai largă cu atît va fi mai mult deplasată la înlocuirea liganzilor într-o combinație complexă dată cu liganzi situați aproape de aceștia în seria spectrochimică.

Pentru tranzițiile în care numărul electronilor în nivelele t_{2g} și e_g nu se schimbă, $d(\Delta E)/d(\Delta)=0$. Benzile de absorbție generate de astfel de tranziții sînt înguste și nu prezintă dependență spectrochimică.

Tranzițiile care sînt însoțite de modificarea configurației, adică cele pentru care $d(\Delta E)/d(\Delta) \neq 0$ conduc la benzi largi care trebuie să asculte de deplasările spectrochimice.

În același mod în care s-a definit seria spectrochimică a liganzilor se poate defini o serie spectrochimică a ionilor metalici centrali pentru același ligand, după cum urmează

$\text{Mn(II)} < \text{Ni(II)} < \text{Co(II)} < \text{Fe(II)} < \text{V(II)} < \text{Fe(III)} < \text{Cr(III)} \sim \text{V(III)} < \text{Co(III)} < \text{Mo(IV)} < \text{Mo(III)} < \text{Rh(III)} \sim \text{Ru(III)} < \text{Pd(IV)} < \text{Ir(III)} < \text{Re(IV)} < \text{Pt(IV)}.$

Din seria indicată mai sus se observă o creștere a lui Δ cu trecerea de la o serie de tranziție la alta, și anume $3d^n < 4d^n < 5d^n$ ca și cu creșterea stării de oxidare $(\text{II}) < (\text{III}) < (\text{IV})$.

Deviații de la simetria octaedrică care pot să apară datorită efectului Jahn-Teller, pot afecta uneori ordinea în această serie.

Spre deosebire de seria spectrochimică simplă discutată mai sus, care reprezintă aranjarea liganzilor după valoarea $Dq(\Delta)$ pe care aceștia o determină într-un ion complex, Mc Clure [1] stabilește o serie spectrochimică bidimensională în care liganzii sînt aranjați după efectele lor σ și π antiliente. Din acest punct de vedere se presupune că influența exercitată de fiecare anion al unei înconjurări date asupra electronilor d poate fi caracterizată printr-o contribuție σ -antiliantă și π -antiliantă. Pe baza unei astfel de serii este posibilă interpretarea spectrelor de absorbție ale combinațiilor complexe cu simetrie mai joasă decît simetria cubică. Dacă unul din liganzi diferă de ceilalți, contribuțiile lui σ și π -antiliente în anumite direcții vor fi diferite și în consecință degenerarea orbitalelor poate fi parțial îndepărtată. Acest lucru conduce la scindarea benzilor de absorbție în spectrul electronic al unei combinații complexe.

Pentru a ilustra cele indicate mai sus se consideră cazul combinațiilor complexe de cobalt trivalent, deși tratarea nu este limitată la acest ion. Pentru o combinație complexă de tip spin-jos în care ionul metalic are configurația d^6 , tranzițiile spin-permise sînt:



În spectrul de absorbție al unei astfel de combinații, de exemplu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, se constată prezența în această regiune a două benzi, care sînt atribuite tranzițiilor indicate mai sus.

Într-o combinație de tip pentamină $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$, ligandul anionic X interacționează în mod diferit cu ionul metalic central față de moleculele de amoniac.

Dacă ligandul anionic este, de exemplu, clor, interacția σ exercitată de acesta va fi mai slabă, iar interacția π mai puternică, decît a ligandului NH_3 . Dacă se presupune în mod arbitrar că acest anion este localizat în orbitala d_{z^2} , atunci în combinația $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ energiile relative ale orbitalelor d_{z^2} , d_{xz} și d_{yz} vor fi afectate în mod diferit față de combinația $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Interacția π mai puternică a ionului Cl^- determină creșterea energiei orbitalelor d_{xz} și d_{yz} , iar o interacție σ mai slabă scade energia orbitalei d_{z^2} . Datorită acestui fapt degenerarea stării triplet este îndepărtată și această stare este scindată în stările E și A , ceea ce determină modificări în spectrul combinației considerate. Pentru sistemul considerat, cloropentamină, se observă numai scindarea benzii atribuite primei tranziții, scindarea benzii atribuite celei de-a doua tranziții care trebuie să fie mai mică, nu se observă.

d. SERIA NEFELAUXETICĂ

În afara parametrului de scindare Δ , a cărui semnificație este acum cunoscută, o combinație complexă a unui metal tranzițional mai poate fi caracterizată printr-un alt parametru, și anume parametrul repulsiei interelectronice. Includerea efectului repulsiei interelectronice este

după cum se știe necesară, deoarece efectele ei energetice sînt destul de mari pentru a afecta spectrele în domeniul vizibil și ultraviolet.

Frecvența tranzițiilor electronice se calculează după cum se știe din diferența de energie a nivelelor între care acestea au loc. Energiile experimentale obținute din spectrele de absorbție sînt aproape întotdeauna mai mici, decît valorile calculate în modul indicat. Deviația observată poate fi atribuită caracterului covalent al legăturii.

Delocalizarea orbitalelor e_g și t_{2g} prin amestecarea lor cu orbitalele liganzilor în urma formării orbitalelor moleculare care determină o creștere a caracterului covalent al legăturii, reduce repulsia între electronii d în ionul metalic în combinația complexă, față de repulsia în ionul în stare liberă. Datorită acestui fapt pe lîngă tăria cîmpului creat de liganzi, integralele de repulsie interelectronică reprezintă parametri importanți pentru o combinație complexă.

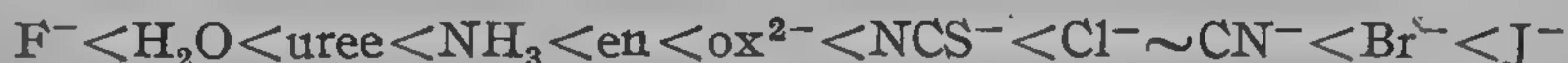
Dacă parametrul Δ determină clasificarea liganzilor și ionilor centrali în serii spectrochimice, parametrul β determină aranjarea acestora în seria nefelauxetică.

β reprezintă raportul între valoarea unui parametru reprezentativ al repulsiei interelectronice B în combinația complexă și în ionul liber corespunzător, anume:

$$\beta = \frac{B_{\text{complex}}}{B_{\text{ion liber}}}$$

Valoarea mai mică a parametrului B în combinația complexă față de ionul liber corespunzător explică deplasarea spre roșu a benzilor, observată, în general, în speciile coordinate.

Shäffer și Jørgensen definesc o serie nefelauxetică a liganzilor, în care aceștia sînt aranjați în ordinea descreșterii parametrului de repulsie interelectronică β , și anume:



care este foarte diferită de seria spectrochimică a liganzilor. Această serie reflectă tendința liganzilor de a forma legături covalente în combinațiile complexe. Astfel, apa și ionul fluor, liganzi cunoscuți ca formînd cu un ion central dat combinațiile cu cel mai redus caracter covalent, au pentru parametrul β valori aproape de unitate, în timp ce liganzii care formează legături cu caracter predominant covalent au pentru acest parametru valori mici.

Cu alte cuvinte, parametrul β poate servi ca o măsură a caracterului covalent al legăturii metal-ligand.

e. REGULA ÎNCONJURĂRII MEDII

Pentru aranjarea liganzilor în seria spectrochimică, pe baza deplasărilor spectrale observate, Tsuchida a cercetat nu numai combinațiile complexe octaedrice de tipul hexaminelor, ci și combinații de tipul pen-

taminelor și tetraminelor, folosind pentru aceasta regula vecinătății medii.

Această regulă stabilește că numerele de undă ale benzilor de absorbție ale unei combinații complexe care conține doi liganzi diferiți pot fi calculate aproximativ din acelea ale combinațiilor octaedrice conținând numai unul din liganzii respectivi după relația:

$$\tilde{\nu}(\text{MA}_n\text{B}_{6-n}) = \frac{n}{6} \tilde{\nu}(\text{MA}_6) + \frac{6-n}{6} \tilde{\nu}(\text{MB}_6)$$

cu condiția ca în fiecare combinație, benzile să rezulte din tranziții electronice corespunzătoare.

Recent C. K. Jørgensen semnalează o aplicație foarte interesantă a regulii vecinătății medii.

Revizuiind, pe baza studiului spectrelor de reflexie, presupunerea lui Werner, referitoare la structura octocoordinată a combinațiilor de forma $[\text{Cr(III)en}_2\text{Cl}_4] \text{H}$ și $[\text{Cr(III)en}_2\text{Cl}_3\text{ClO}_4] \text{H}$, autorul stabilește că de fapt aceste combinații sînt hexacoordinate, corespunzînd formulelor $[\text{Cr en(en H)Cl}_3] \text{Cl}$ și $[\text{Cr en(en H)Cl}_3]\text{ClO}_4$, unde $\text{enH} = \text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_3^+$, care funcționează ca un ligand monodentat.

Cele două benzi de absorbție observate în spectrele acestor combinații aproximativ la 17 700 și 23 900 cm^{-1} , și care corespund primelor două tranziții spin-permise, sînt caracteristice cromoforului $\text{Cr(III)N}_3\text{Cl}_3$ cu configurație facială. Pentru verificarea acestui lucru s-au folosit datele spectrale obținute pentru combinațiile $[\text{Cr en}_3]^{3+}$ (21 900 și 28 500 cm^{-1}) și $[\text{Cr Cl}_6]^{3-}$ (13 200 și 18 700 cm^{-1}) și relația indicată mai sus pentru regula vecinătății medii în care $A = \text{en}/2$, $B = \text{Cl}^-$ și $n = 3$.

Într-o lucrare foarte recentă [2] se demonstrează că regula vecinătății medii, așa cum a fost aplicată la combinațiile de tipul $[\text{MA}_n\text{B}_{6-n}]$ reprezintă numai un caz particular al unei reguli mult mai generale a înconjurării medii, aplicabilă pentru un cromofor cu șase liganzi diferiți.

3. BENZI CU TRANSFER DE SARCINĂ

Pe lîngă benzile atribuite tranzițiilor $d-d$, care apar la energii comparabile cu diferența de energie între nivelele t_{2g} și e_g , în spectrul de absorbție al unor combinații complexe apar o serie de benzi de energie mai mare, atribuite așa-numitelor tranziții cu transfer de sarcină intramoleculare.

Caracteristica acestor tranziții constă în faptul că în procesul de absorbție al luminii un electron este transferat de la o parte definită a sistemului — metal sau ligand, în cazul considerat — la alta.

În combinațiile în care ionul metalic central are caracter oxidant, iar liganzii sînt ușor oxidabili, se observă benzi de transfer de sarcină care

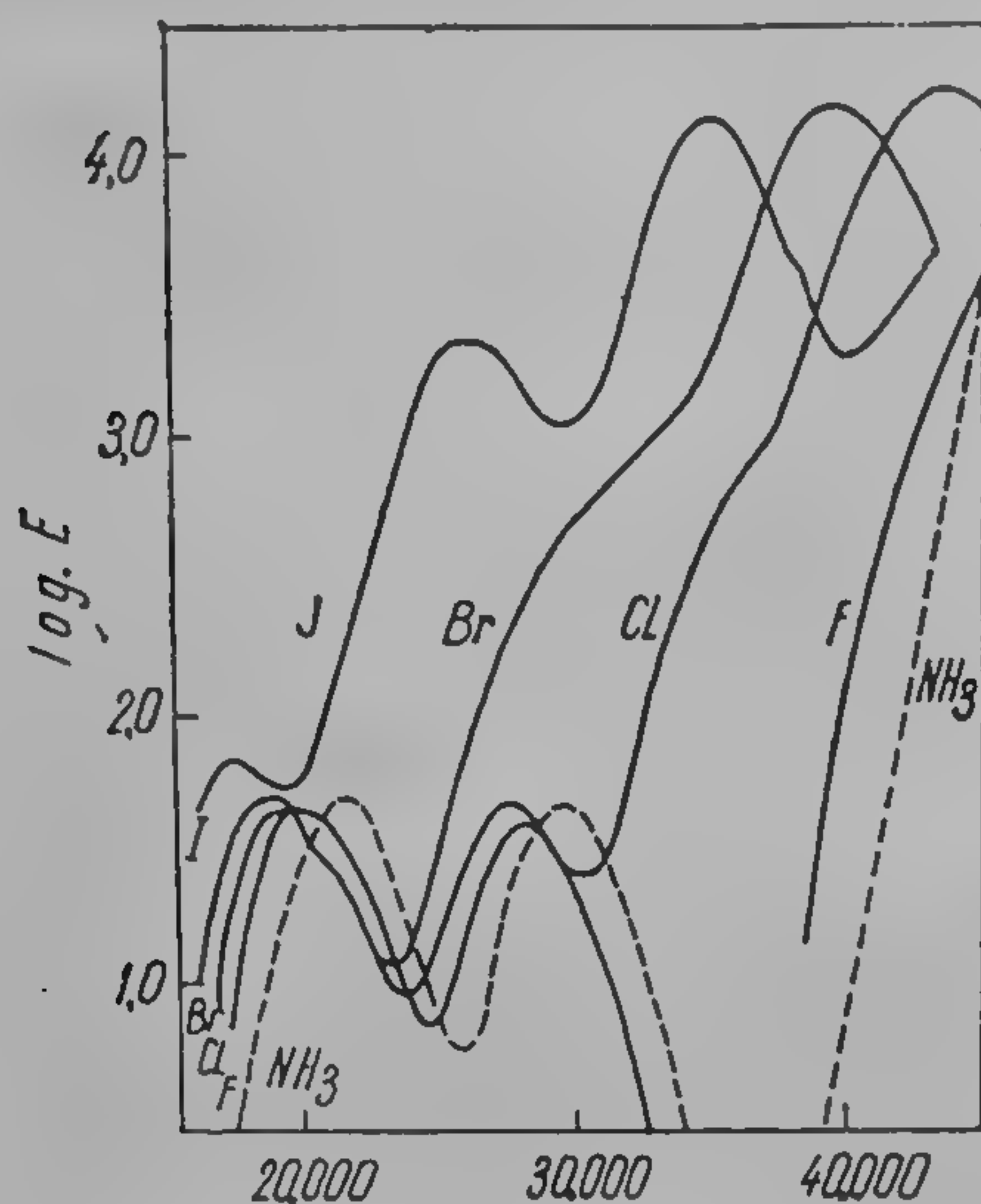


Fig. 29. Spectrele ionilor $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{X}]^{2+}$, unde X este un ion halogen.

ultravioletul îndepărtat, foarte aproape de domeniul de absorbție al combinației $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, celelalte halogeno-pentamine absorb la lungimi de undă în mod progresiv mai mari — astfel încât absorbția iododerivatului acoperă, după cum se vede din figura 29, absorbție atribuită tranzițiilor $d-d$ mai slabe.

Această absorbție este determinată de tranziția unui electron dintr-o orbitală moleculară, care constă mai ales dintr-o combinație a orbitalelor atomice π ale ligandului, într-o orbitală moleculară, care are caracter predominant de orbitală atomică d a ionului metalic.

Din cele de mai sus reiese că spectrul de absorbție al unei combinații complexe octaedrice conține, în general, un număr de benzi slabe sau foarte slabe atribuite tranzițiilor $d-d$ interzise, urmate, la energii mai mari, de un număr de benzi de transfer de sarcină „permise”, puternice.

4. BENZI DE ABSORBȚIE PROPRII LIGANZILOR

Pe lângă benzile de absorbție de tipurile indicate mai sus, în spectrul unei combinații complexe mai apar și benzi atribuite tranzițiilor electronice din interiorul liganzilor, adică benzi proprii liganzilor.

corespund la tranziții de tipul $M \leftarrow L$, metalul fiind redus. În combinațiile în care un ion metalic, în stare de valență joasă coordonează liganzi cu afinitate mare pentru electroni, poate fi observat procesul invers, adică un transfer de sarcină în sensul $M \rightarrow L$.

O serie de combinații complexe care prezintă benzi cu transfer de sarcină este seria acido-pentaminelor de cobalt (III) de forma $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{X}]^{2+}$.

În aceste sisteme, tranziția are loc de la ligand la ionul metalic ($L \rightarrow M$). Studiile efectuate asupra acestor combinații au stabilit că, lungimile de undă ale primelor benzi de absorbție puternice variază într-un mod foarte caracteristic cu natura ligandului X, anume pe măsură ce puterea reductoare a halogenului crește, benzile respective se deplasează în mod progresiv spre lungimi de undă mai mari.

Astfel în timp ce pentru fluoropen-

tamină absorbția puternică apare în

În general, coordinarea afectează într-o măsură mai mare sau mai mică poziția benzilor de absorbție ale ligandului liber, determinând deplasări, în general, mici ale acestora, deplasări care în același timp reflectă măsura în care procesul de coordinare modifică structura electronică a ligandului liber.

Dacă influența liganzilor asupra ionului metalic central se poate studia cu ajutorul unor metode teoretice ca teoria câmpului cristalin și teoria câmpului liganzilor, nu se poate spune același lucru despre efectul invers, influența atomului central asupra liganzilor din punctul de vedere considerat.

- [1] McClure, D. S. *Advance in the chemistry of the coordination compounds*. Edited by S. Kirschner, 1961, p. 498.
- [2] Lepădatu, C. I. *Rev. Roum. Chim.*, 11, 1175, (1966).

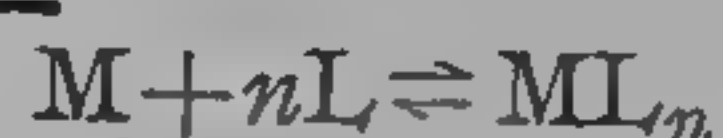
STABILITATEA COMBINAȚIILOR COMPLEXE

1. INTRODUCERE

Una dintre cele mai importante proprietăți ale combinațiilor complexe și în același timp dintre cele mai folosite este stabilitatea lor relativă.

Deși termenul „stabilitate” poate fi folosit în multe sensuri, în cele ce urmează, acesta se va referi numai la aspectul termodinamic al stabilității combinațiilor complexe.

Formarea unei combinații complexe poate fi reprezentată, în general, printr-un echilibru de forma:



Constanta de echilibru definită prin aplicarea legii acțiunii maselor la acest echilibru, folosind activitățile speciilor respective:

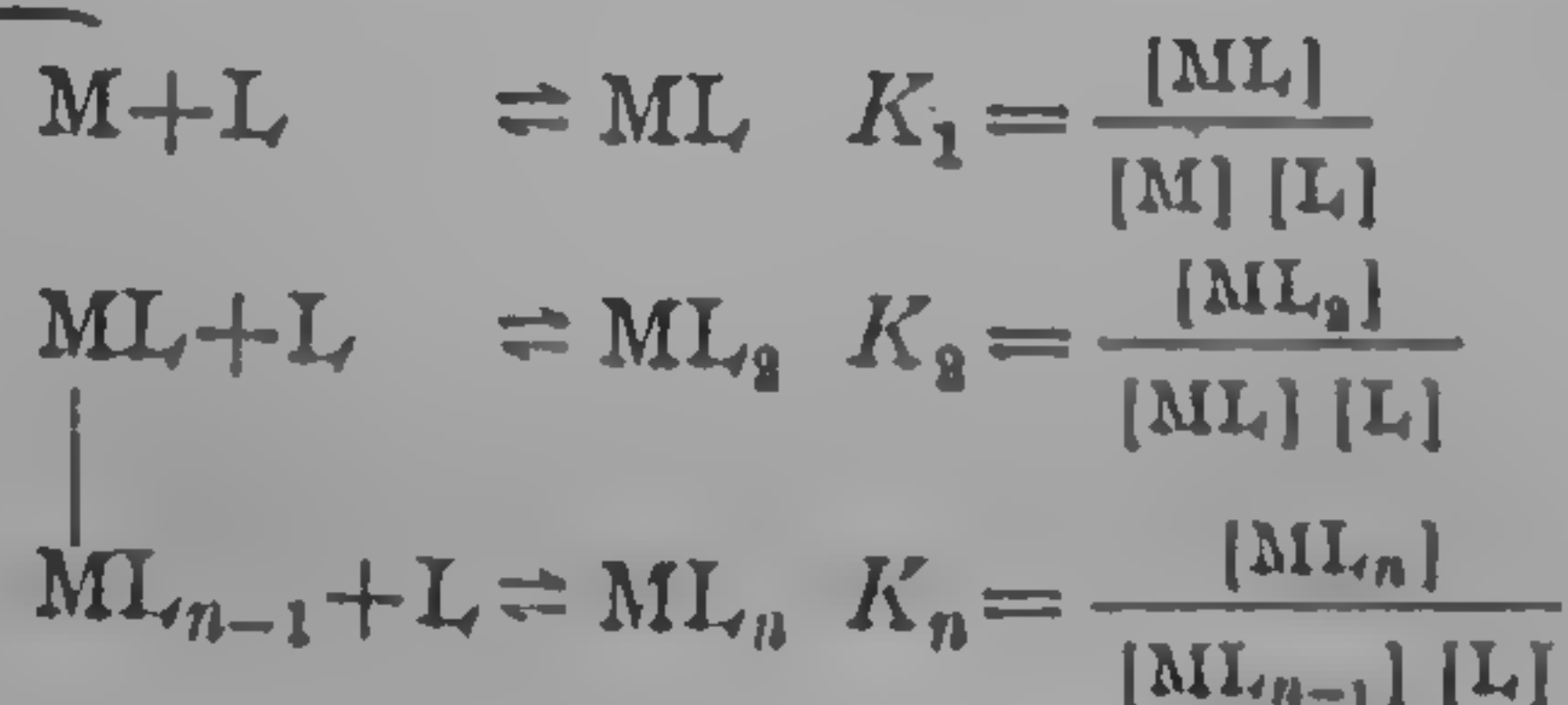
$$K_T^\circ = \frac{\{ML_n\}}{\{M\} \{L\}^n}$$

reprezintă constantă de stabilitate termodinamică.

Constanta de stabilitate, determinată experimental, este, de obicei, constanta de stabilitate de concentrație sau stoichiometrică, în care activitățile speciilor sînt înlocuite prin concentrațiile lor. Adică:

$$K_T = \frac{[ML_n]}{[M] [L]^n}$$

Reacțiile de formare și de disociere ale combinațiilor complexe în soluție sînt, în general, reacții în trepte și pentru fiecare treaptă, se poate scrie o constantă de echilibru:



Constantele K_1, K_2, \dots, K_n , obținute prin aplicarea legii acțiunii maselor la ecuațiile de mai sus, reprezintă constantele de formare în trepte, iar produsul acestora reprezintă constanta de formare totală K_T , adică:

$$K_T = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot \dots \cdot K_n$$

Valoarea numerică a constantei de stabilitate este o măsură a concentrațiilor relative ale speciilor la echilibru. Cu cât constanta de stabilitate a unei combinații complexe, este mai mare cu atât mai mare va fi concentrația acesteia, față de concentrațiile componentelor din care rezultă.

Uneori în descrierea combinațiilor complexe se folosește reciproca lui K_T , cunoscută sub denumirea de constanta de instabilitate.

Cunoașterea constantelor de stabilitate ale combinațiilor complexe prezintă o deosebită importanță.

Pe baza acestor constante pot fi prevăzute condițiile optime pentru formarea maximă sau completă a unei combinații, pot fi obținute informații asupra concentrațiilor diferitelor specii ale unei combinații complexe în amestecuri de echilibru, probleme foarte importante în studiul proceselor de separare (extracție cu solvenți, schimbători de ioni, cromatografie).

Constanta de stabilitate a unei combinații complexe a fost considerată ca un criteriu experimental pentru clasificarea acestor combinații și pentru determinarea tipului de legătură metal-ligand. După valoarea acestei constante, combinațiile complexe au fost împărțite, mai mult sau mai puțin arbitrar, în două categorii: combinații complexe nestabile (slabe) și combinații complexe stabile (tari).

Constanta de stabilitate a unei combinații complexe este legată de alte mărimi termodinamice ale sistemului, respectiv prin relația:

$$-RT \ln K = \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Cu alte cuvinte, constanta de stabilitate a unei combinații complexe — ca de altfel orice constantă de echilibru este măsura căldurii eliberate în reacția considerată și a variației entropiei sistemului. Cu cât cantitatea de căldură dezvoltată într-o reacție este mai mare cu atât produșii reacției sînt mai stabili.

Entropia unui sistem este o măsură a gradului de dezordine al acestuia.

Reiese că pentru aprecierea stabilității unei combinații complexe trebuie să se țină seama atât de contribuția entalpiei de formare a acestei combinații — căldura dezvoltată în reacția de formare —, cât și de contribuția entropiei reacției respective.

Considerînd în mod separat contribuția celor două efecte în cele ce urmează se va discuta problema stabilității combinațiilor complexe pe baza diverselor teorii folosite în studiul acestor combinații. În această tratare se va urmări atât interpretarea datelor existente cât și prezentarea elementelor necesare pentru prevederea stabilității în anumite cazuri date.

Interpretarea datelor referitoare la stabilitatea combinațiilor complexe s-a făcut, în general, prin corelarea lor cu o serie de caracteristici ale ionului metalic central — sarcină, rază, potențial de ionizare, electro-negativitate, — pe de o parte și ale liganzilor — sarcină, moment electric, bazicitate, proprietate de a forma chelați etc. — pe de altă parte.

În funcție de mecanismul, pe baza căruia poate fi interpretată formarea combinației complexe, interacțiuni electrostatice și de polarizare, sau interacțiuni de tip donator-acceptor, stabilitatea acestora va fi determinată cu o importanță relativă diferită, de unii sau alții din factorii indicați mai sus. Aceasta înseamnă că stabilitatea combinațiilor complexe poate fi interpretată pe baza teoriilor generale ale acestor combinații.

Primele încercări de apreciere a stabilității relative a combinațiilor complexe au fost făcute pe baza modelului simplu electrostatic și al reprezentărilor de polarizare. Pe baza acestui model s-a stabilit o serie de corelații între stabilitatea combinațiilor complexe și unele particularități ale ionului metalic central — sarcină, rază, proprietăți de polarizare — ca și ale liganzilor — sarcină, sau moment electric, deformabilitate. Aceste corelații au bineînțeles, numai un caracter calitativ.

În ipoteza unei interacțiuni pur electrostatice între ionul metalic central și liganzi, corelația între stabilitatea acestor combinații și caracteristicile celor doi componenți ai sistemului este evidentă.

Pentru astfel de combinații stabilitatea crește, în general, cu sarcina și scade cu raza componenților combinației considerate — ion metalic și liganzi.

Unele abateri de la prevederile acestui model electrostatic simplu au fost interpretate pe baza interacțiunilor de polarizare metal-ligand.

După cum s-a arătat, în limitele teoriei electrostatice precuantice s-au putut calcula energiile de formare ale unor ioni complecși în stare gazoasă, pe baza cărora s-au putut face aprecieri asupra stabilității acestora. S-a arătat de asemenea cum prin luarea în considerare a interacțiilor de polarizare, se poate explica diferența constatată în stabilitatea combinațiilor complexe, conținând ioni metalici cu învelișuri electronice diferite, ca și tendința preferențială a acestor ioni pentru anumiți liganzi.

Pe lângă factorii menționați mai sus, o contribuție importantă la stabilitatea unei combinații complexe revine energiei de stabilizare în câmp cristalin, pe baza căreia se poate explica ordinea observată în stabilitatea unor serii de combinații complexe.

După cum se știe, față de energia medie a electronilor d într-un câmp octaedric, energiile nivelelor t_{2g} și e_g sînt $-2/5\Delta$ și $3/5\Delta$. Cu alte cuvinte, dacă se cunoaște configurația electronică a combinației complexe, se poate calcula energia totală de stabilizare a acesteia de către câmpul cristalin. Pentru o configurație a stării fundamentale de forma $(t_{2g})^m(e_g)^n$, energia devine $\left(-\frac{2}{5}m + \frac{3}{5}n\right)\Delta$. Această mărime reprezintă o măsură aproximativă a stabilizării unei combinații complexe octaedrice, de către câmpul cristalin.

O dovadă experimentală a contribuției efectelor câmpului cristalin la stabilitatea combinațiilor complexe poate fi obținută prin considerarea combinațiilor elementelor bivalente, din prima serie tranzițională, cu apa ca ligand. Curba după care variază stabilitatea acestor combinații, în funcție de numărul atomic al elementelor (fig. 30, curba I) reprezintă în același timp variația energiei de stabilizare, în funcție de același parametru. Ionii metalici cu configurațiile d^0 , d^5 și d^{10} — cărora, după cum se știe, le cores-

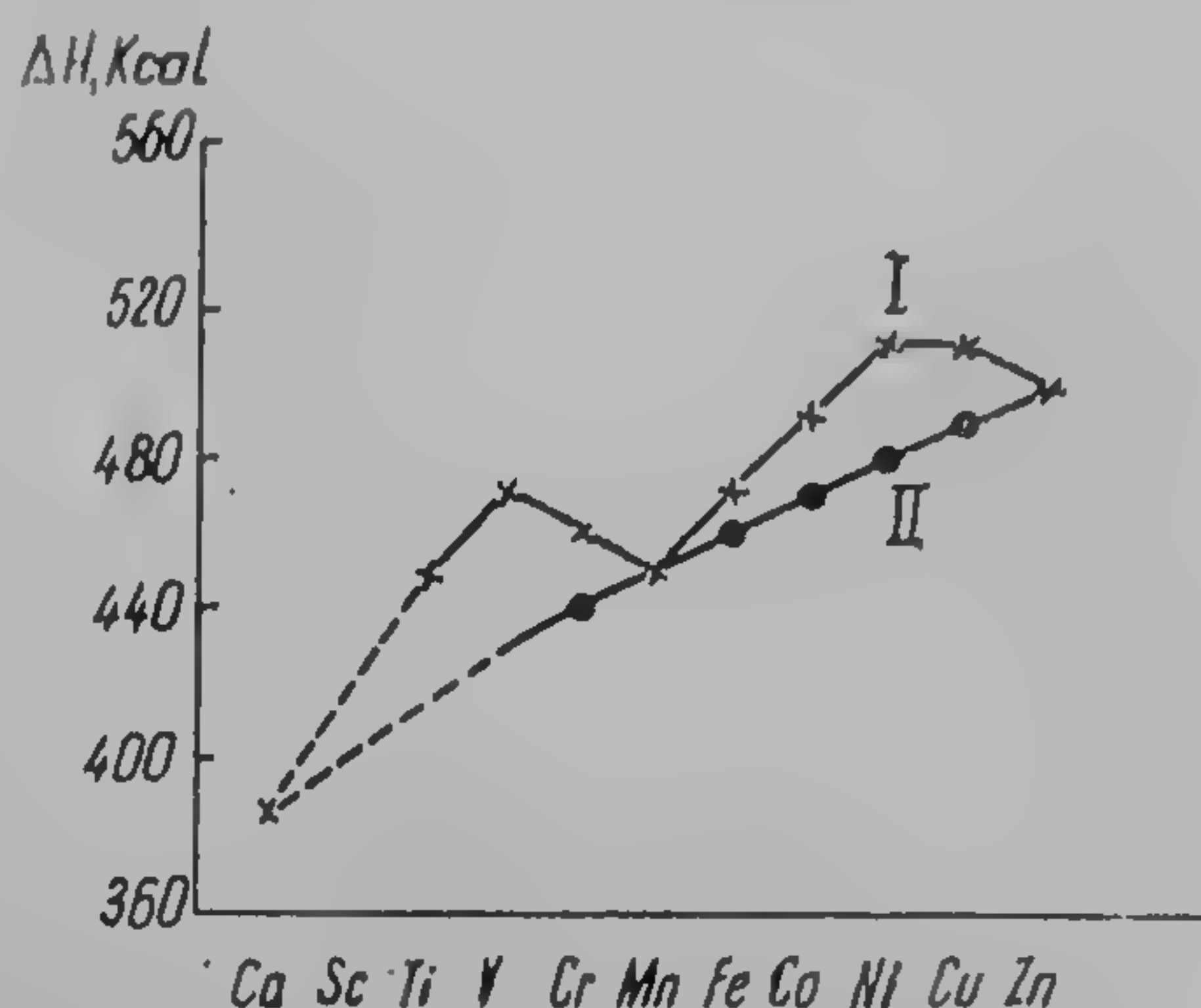


Fig. 30. Căldurile de hidratare ale ionilor bivalenți.

punde energia de stabilizare minimă (zero), formează combinațiile cele mai puțin stabile — corespunzătoare minimelor din curba indicată. Ionii metalici cu configurațiile $d^3(V^{2+})$ și $d^8(Ni^{2+})$ — cărora le corespunde energia maximă de stabilizare în câmp cristalin, formează combinațiile cele mai stabile — corespunzătoare maximelor din curbă.

Fără considerarea efectelor câmpului cristalin, valorile căldurilor de formare ale acestor combinații ar crește destul de regulat, de-a lungul unei curbe, care este aproape liniară (curba II, fig. 30). Creșterea observată în stabilitatea acestor combinații de-a lungul seriei considerate de la Ca^{2+} la Zn^{2+} , fiind atribuită descreșterii în același sens, a razei ionilor M^{2+} .

Din cele indicate mai sus, se ajunge la concluzia că tratarea electrostatică poate explica în mod satisfăcător stabilitatea unor combinații complexe, permițând în același timp prevederea stabilității altora. Aceste posibilități ale teoriei se referă, în general, la combinațiile complexe ale metalelor de clasă „a”, puternic electropozitive — pentru care, interacțiunile electrostatice reprezintă contribuția determinantă la stabilitate.

În cazul combinațiilor complexe ale metalelor mult mai electronegative, ca platină, aur, mercur etc. ca și ale unor metale tranziționale mai ușoare, în stări de oxidare joase — deși interacțiunile electrostatice pot fi încă importante în unele cazuri — alți factori încep să aibă rolul determinant asupra stabilității combinațiilor respective. Dintre aceștia o contribuție importantă revine în special caracterului covalent al legăturii metal-ligand, și efectelor de câmp cristalin.

Datorită acestui fapt pentru discutarea stabilității combinațiilor, în care contribuția caracterului covalent al legăturii metal-ligand este importantă, trebuie folosită o tratare care să reflecte natura acestor interacții.

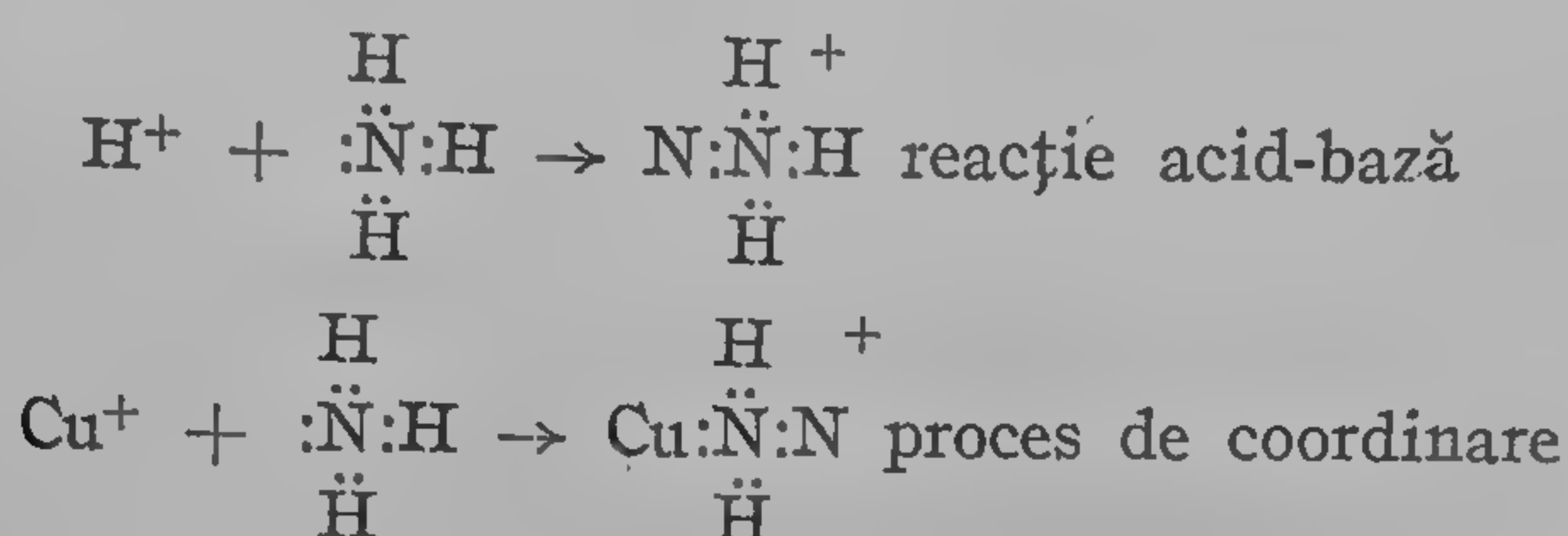
Dacă într-o combinație complexă, legătura metal-ligand este de tip donor-acceptor, combinația respectivă poate fi privită ca rezultatul unei reacții acid-bază Lewis.

Sub forma generală, o astfel de reacție acid-bază poate fi reprezentată ca:



în care A este un acid Lewis, sau un acceptor de electroni, — în cazul combinațiilor complexe un ion metalic, — :B, o bază Lewis, sau un donator de electroni, — în cazul considerat un ligand —, iar A:B, combinația formată, prin cedare parțială de electroni de la B la A.

Analogia între procesul de coordonare și o reacție acid-bază apare deosebit de evidentă dacă se compară o reacție tipic acid-bază, de exemplu, reacția între amoniac și ionul H^+ , pentru formarea ionului amoniu, cu reacția analogă între amoniac și un ion metalic, de exemplu, Cu^+ , pentru formarea unei amine complexe:



Pe lângă ionii metalici, în aceeași categorie de acizi Lewis sînt cuprinse și combinații ca BF_3 , $AlCl_3$, SO_3 etc., care pot accepta electroni. Datorită acestui fapt combinațiile $F_3B \cdot NH_3$ și $C_5H_5N \cdot SO_3$, numite, de obicei, compuși de adiție, pot fi privite ca rezultînd printr-un proces acid-bază asemănător.

Liganzii, clasificați drept baze Lewis, adică donori de electroni, sînt în general sisteme, ioni sau molecule neutre, care au cel puțin o pereche de electroni neparticipanți.

Pe baza celor indicate mai sus, se poate prevedea că tendința ionilor metalici de a forma combinații complexe crește cu creșterea afinității lor pentru electroni; iar tendința moleculelor neutre sau a ionilor — care posedă cel puțin o pereche de electroni neparticipanți — de a funcționa ca liganzi crește cu afinitatea lor pentru proton, adică cu tăria lor bazică.

Cu alte cuvinte, stabilitatea unei combinații complexe, a cărei formare poate fi descrisă printr-un mecanism de tip acid-bază trebuie să fie corelată în primul rînd cu afinitatea pentru electroni a ionului metalic central — pe de o parte — și cu bazicitatea ligandului, pe de altă parte.

În cele ce urmează vor fi discutate mai îndeaproape aceste corelații.

2. ROLUL IONULUI METALIC

Așa cum s-a menționat mai sus, tăria și stabilitatea legăturii metal-ligand, într-o combinație complexă, depinde de natura ionului central și a ligandului și în primul rînd de electronegativitatea lor. Deși legătura, între afinitatea pentru electroni a ionului metalic central și capacitatea lui de a coordina liganzi donori de electroni, este evidentă, considerații elementare conduc la concluzia că această proprietate este influențată de alte

caracteristici ale ionului respectiv — ca sarcină, volum, polarizabilitate etc. — ca și de unele proprietăți ale ligandului.

Datorită acestui fapt, corelația între afinitatea pentru electroni a ionului central și bazicitatea ligandului, ca factor determinant al stabilității unei combinații complexe, deși foarte evidentă, nu este întotdeauna așa de simplă cum pare la prima vedere. De aceea — așa cum se va arăta în cele ce urmează, — este necesar să se țină seama și de contribuția altor factori.

Mulți cercetători au încercat să aranjeze ionii metalici în funcție de capacitatea lor de a coordina anumiți liganzi. Rezultatele cercetărilor efectuate în acest sens au condus la concluzia că, în general, nu poate fi stabilită o singură serie a stabilităților care să cuprindă combinațiile tuturor ionilor metalici cu toți liganzii. Aceasta se explică în primul rând prin faptul că, proprietatea ionilor metalici de a coordina liganzi cu atomi donori diferiți ca N, O și S variază în funcție de natura metalului considerat. În al doilea rând pentru liganzi cu același atom donator, stabilitatea legăturii metal-ligand poate fi afectată într-o măsură considerabilă de numărul și natura celorlalți atomi de care este legat atomul donator.

Limitînd compararea stabilității la combinațiile metalelor bivalente din prima serie tranzițională, Irving și Williams stabilesc că ordinea $Mn < Fe < Co < Ni < Cu > Zn$ rămîne valabilă independent de natura ligandului coordonat sau de numărul lor. Ei corelează această serie cu reciproca razelor ionice și cu potențialele secundare de ionizare ale metalelor respective.

O astfel de corelare este justificată de faptul că pentru ioni de mărime comparabilă, potențialul al doilea de ionizare poate fi folosit pentru aprecierea tăriei legăturii σ metal-ligand; natura ionului, fiind mai departe importantă în determinarea gradului interacțiilor secundare, cum este, de exemplu, formarea legăturilor multiple.

Martell și Calvin au indicat relația generală între constantele de formare ale chelaților metalici și potențialele secundare de ionizare cu ajutorul curbelor reprezentînd variația acestor constante în funcție de potențialele de ionizare pentru chelații cu etilendiamina, β , β' , β'' -triamino-trietilamina și salicilaldehida (fig. 31).

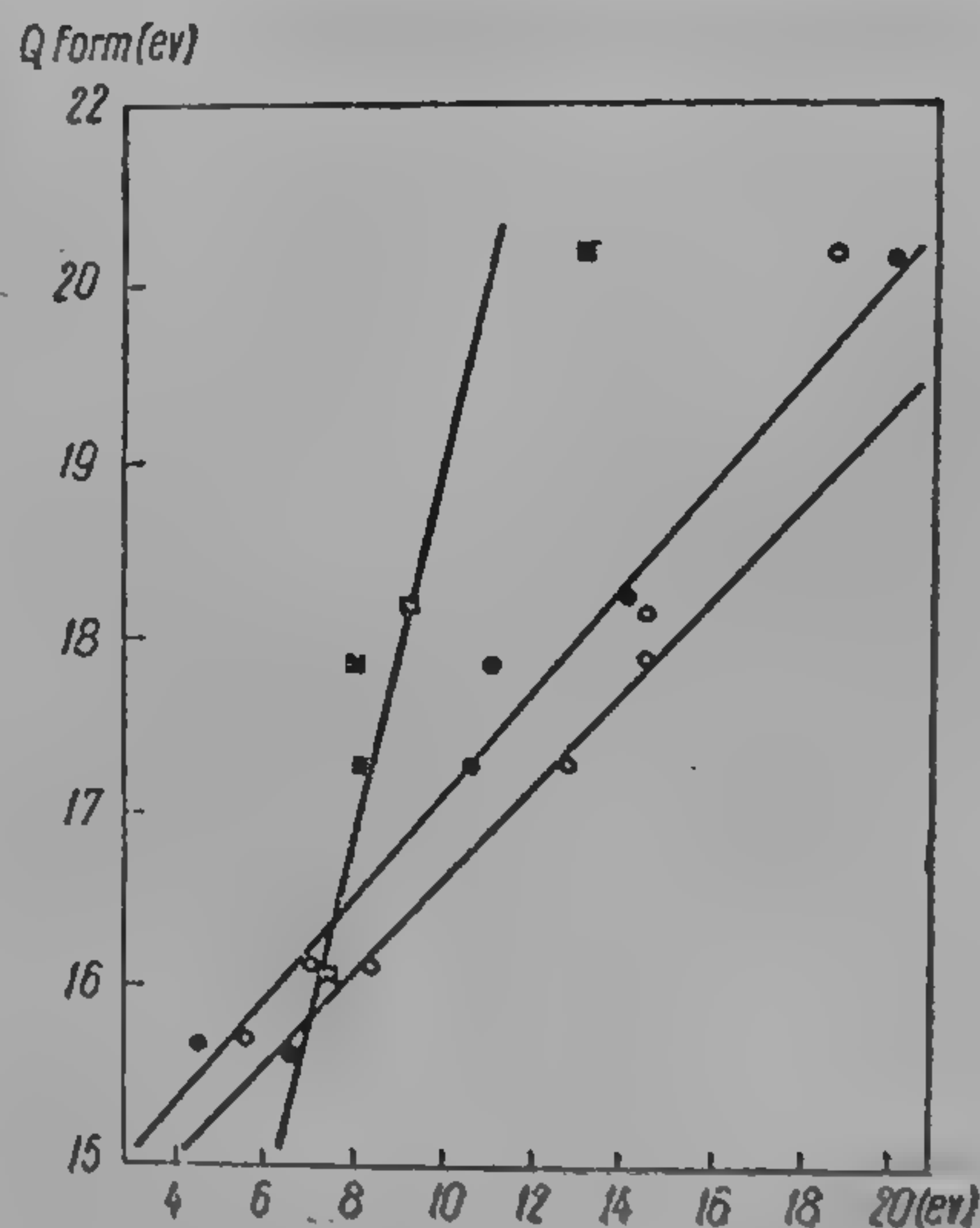


Fig. 31. Relația între constantele de formare ale chelaților metalici și potențialele de ionizare ale metalelor:

● etilendiamina; ○ β , β' , β'' — triamino-trietilamina; ■ salicilaldehida.

3. ROLUL LIGANDULUI

Pe baza mecanismului admis, pentru procesul de coordinare reiese în mod evident, că proprietatea ligandului cu cea mai însemnată contribuție la stabilitatea unei combinații complexe este bazicitatea lui. Datorită acestui fapt se poate prevedea o corelație între tăria bazică a unei serii de liganzi și stabilitatea combinațiilor complexe, pe care aceștia le formează cu un ion metalic dat; altfel spus este de așteptat ca liganzii cu afinitate mare pentru proton — puternic bazici — să arate o comportare asemănătoare și față de ionii metalici.

Multe din datele cantitative existente asupra constantelor de formare ale acestor combinații indică o dependență liniară a stabilității combinațiilor unui ion metalic dat de tăria bazică (pK_a) a unei serii de liganzi înrudiți.

Pentru liganzii care conțin mai multe centre bazice diferite, corelațiile respective se referă de obicei la valoarea pK_a , a grupării celei mai bazice, de exemplu — COO^- în amino acizi, $-\text{O}^-$, în 8-hidroxichinolină, deși unii autori folosesc, pentru ultimul caz, de exemplu, suma $pK_{\text{OH}} + pK_{\text{NH}}$.

Studiile efectuate în acest sens asupra unui număr mare de sisteme au condus la concluzia că dependența stabilității combinațiilor complexe de bazicitatea ligandului nu este în mod riguros liniară. Atomul donor al unui ligand este, în general, legat de alți atomi. Natura și numărul acestora pot de asemenea influența într-o măsură mai mare sau mai mică stabilitatea unei combinații complexe. O dependență liniară s-a putut stabili numai pentru liganzi foarte înrudiți din punct de vedere structural.

Pentru cazul special, al combinațiilor complexe de tipul „chelăților metalici”, pe lângă bazicitatea ligandului, în aprecierea stabilității, trebuie considerată și contribuția altor factori care apar drept consecințe ale efectului de formare a ciclului, și anume:

- efectul de chelare propriu-zis,
- mărimea ciclului chelat,
- numărul ciclurilor,
- efectul substituției în molecula ligandului,
- efecte de rezonanță,
- formarea legăturilor multiple.

a. EFECTUL DE CHELARE

Unii liganzi sînt coordinați la ionul metalic central prin mai mult decît un atom donor într-un astfel de mod, încît formează un heterociclu. Un asemenea ciclu a căpătat numele special de ciclu chelat, iar molecula sau ionul care generează acest ciclu, de agent de chelare.

O serie de observații calitative referitoare la posibilitatea de obținere a combinațiilor complexe și la stabilitatea lor relativă ca și numeroasele date cantitative disponibile în momentul de față conduc la concluzia că liganzii

care funcționează ca agenți de chelare formează combinații de stabilitate mai mare decât liganzii monodentați, care conțin aceleași grupe funcționale.

Perechi de combinații potrivite pentru compararea din acest punct de vedere sînt, de exemplu, acelea care conțin ca liganzi NH_3 sau CH_3NH_2 și etilendiamina, formiat și oxalat, acetat și succinat.

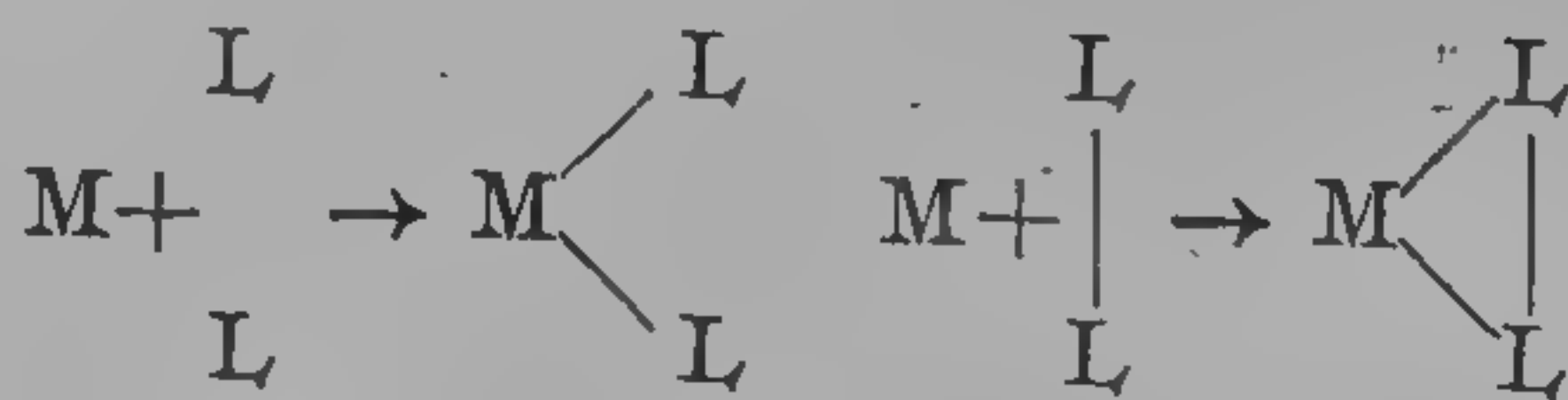
Astfel, de exemplu, s-a constatat de multe ori formarea combinațiilor complexe cu etilendiamina, în condiții în care formarea combinațiilor analoge cu amoniac sau o amină primară este neglijabilă. Sinteza combinației $[\text{Coen}_3]^{3+}$, prin tratarea $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ cu un exces de etilendiamină procură o astfel de dovadă.

În același mod se explică stabilitatea neobișnuită a combinațiilor complexe pe care le formează anionul acidului etilendiamintetraacetic (E D T A) — ligand cu capacitate coordinativă maximă șase — cu o varietate mare de ioni metalici, printre care și ionii metalelor alcalino-pămîntoase, ale căror combinații complexe cu liganzi monodentați sînt foarte nestabile.

Creșterea observată în stabilitatea combinațiilor complexe ca urmare a formării ciclului este cunoscută, în general, sub denumirea de „efect de chelare”.

În funcție de factorii care ar putea avea o contribuție din acest punct de vedere, s-au adus o serie de argumente, pe baza cărora s-a încercat să se explice originea acestui efect.

Orgel atribuie stabilitatea suplimentară a chelaților metalici unui efect de entropie. Considerînd mai îndeaproape reacțiile de formare ale combinațiilor de forma generală ML_2 și $\text{M}(\text{LL})$:



se constată că înainte ca prima reacție să aibă loc, cele trei molecule se deplasează independent, iar după reacție, ele sînt obligate să se deplaseze împreună.

În felul acesta, mișcarea de translație a trei molecule independente este înlocuită cu aceea a unei singure molecule, ceea ce înseamnă că prin reacție s-a pierdut entropia de translație a doi liganzi.

În reacția, care conduce la formarea unui chelat, înainte de reacție sînt posibile numai două mișcări de translație independente, astfel încît în acest caz se pierde prin reacție numai entropia corespunzătoare libertății de translație a unei singure molecule.

După cum arată Orgel, această este o explicație considerabil simplificată, deoarece ea nu ține seama de alte grade de libertate importante, în afară de cele de translație.

Datele termodinamice referitoare la formarea chelaților unei serii de ioni metalici arată că mărimea efectului de chelare depinde de natura ionului metalic și mai ales că în unele cazuri efectul de chelare este nu numai un efect de entropie, ci parțial și un efect de entalpie. Rezultatele obținute

de Bjerrum și Nielsen [1] arată că efectul de chelare este mai mare pentru ionii metalelor tranziționale decât pentru ionii metalelor netranziționale. Pe de altă parte, rezultatele obținute de Spike și Parry [2] arată că pentru combinațiile complexe ale metalelor netranziționale ca zinc și cadmiu, variația entalpicii de formare este neglijabilă, ceea ce înseamnă că pentru aceste sisteme, efectul de chelare este în esență un efect de entropie. Pentru combinațiile complexe ale metalelor tranziționale însă, cum este, de exemplu, cupru bivalent, acesta este în parte un efect de entalpie, după cum se poate vedea din datele indicate în tabela de mai jos.

Tabela 16

Diferențe în proprietățile termodinamice
ale unor combinații complexe chelate și nechelate
(la 25°C)

Combinația	$\Delta(\Delta F^\circ)$, kcal	$\Delta(\Delta H^\circ)$, kcal	$\Delta(T\Delta S^\circ)$, kcal
$\text{Cd(en)}^{2+} - \text{Cd}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	1.20	-0.1	-1.3
$\text{Zn(en)}^{2+} - \text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	1.55	-0.1	-1.6
$\text{Cu(en)}^{2+} - \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	4.30	2.6	-1.7

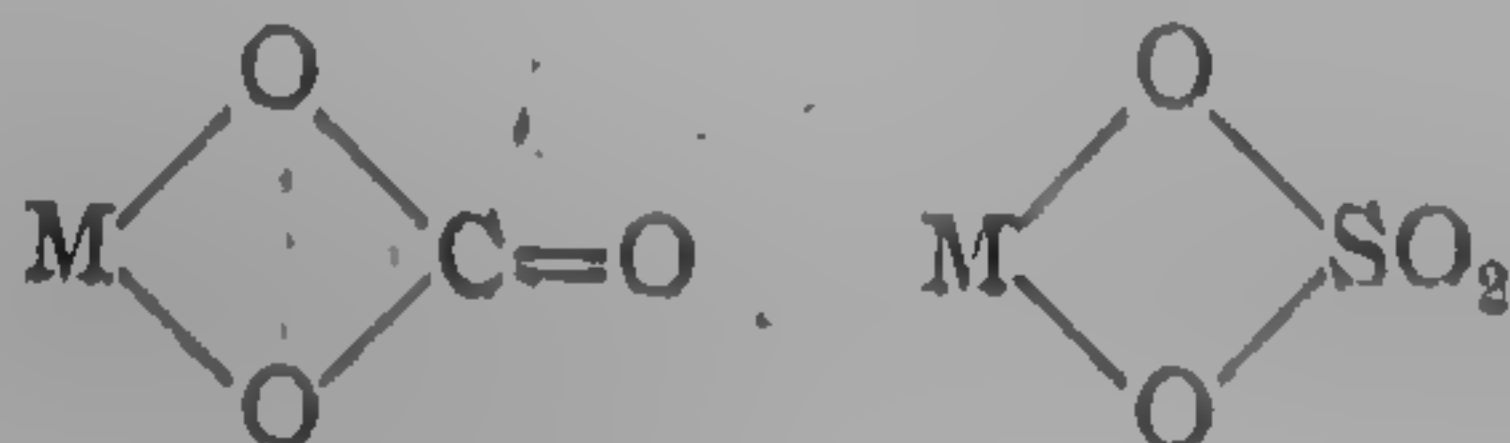
Din datele indicate se observă în primul rând că în aceste sisteme analoge, contribuția entropiei este aproximativ constantă; în al doilea rând că în sistemul reprezentat de combinațiile de cupru, efectul de chelare este și un efect de entalpie.

Acest efect de entalpie, care însoțește în unele cazuri procesul de chelare, apare ca o consecință a câmpului cristalin mai mare al etilendiaminei față de acela a amoniacului. La rândul lui, acest câmp are un efect de stabilizare mai mare asupra ionilor metalelor tranziționale decât asupra ionilor metalelor netranziționale când nu există practic nici o stabilizare datorită câmpului liganzilor.

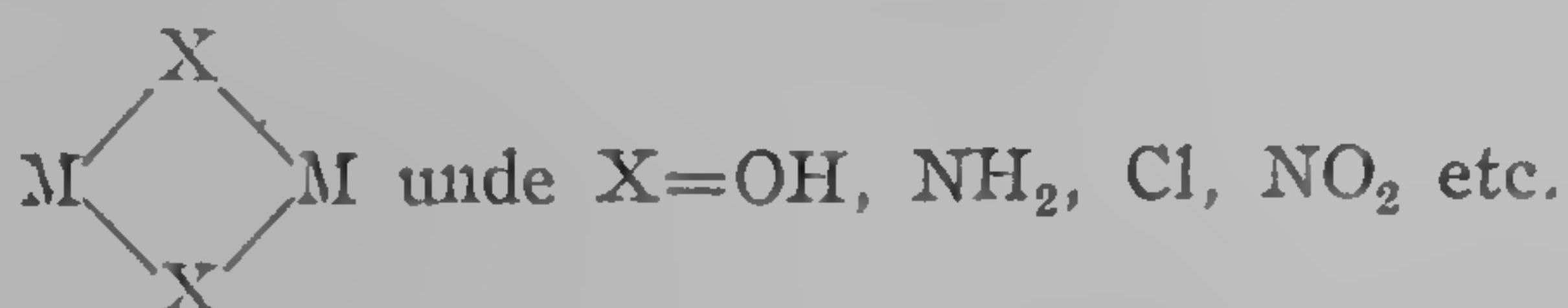
B. MĂRIMEA CICLULUI

Datele experimentale existente au arătat că, stabilitatea combinațiilor complexe conținând ca liganzi agenți de chelare depinde de numărul atomilor din ciclu.

Cele mai frecvente și mai stabile cicluri care apar în combinațiile de tip chelat, sînt acelea care conțin cinci și șase membri. Cu toate acestea, deși relativ mai rare și mai puțin stabile, există și combinații chelate în care se realizează un ciclu de patru sau de un număr de membri mai mare decât șase. Astfel, de exemplu, combinațiile conținând oxianioni bidentați reprezintă exemple de cicluri chelate de patru membri:



Cicluri asemănătoare se realizează de asemenea în combinațiile binucleare cu două punți, de exemplu:



Cele mai multe date referitoare la efectul mărimii ciclului asupra stabilității combinațiilor complexe sînt calitative, fiind bazate, în general, pe date experimentale preparative.

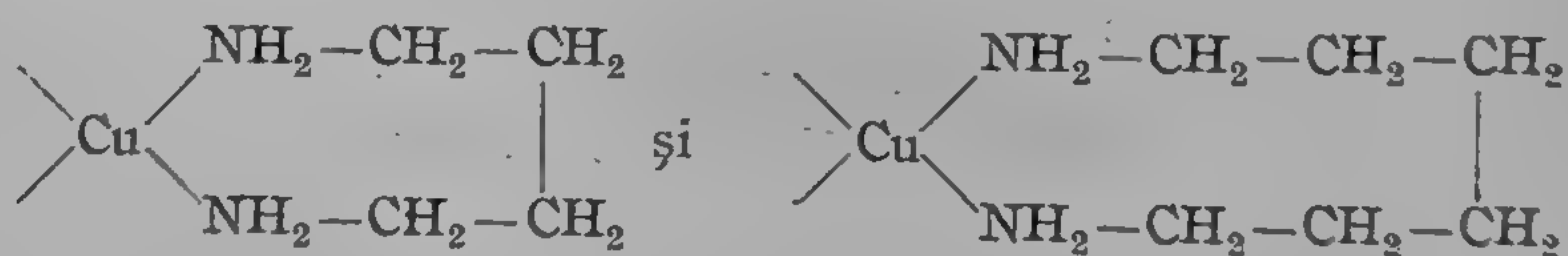
Pe baza acestor date s-a ajuns la concluzia, că dintre liganzii care nu conțin duble legături, cei care formează cicluri de cinci membri, dau combinații mult mai stabile decît analogii lor care formează cicluri de șase membri. Liganzii care conțin duble legături ca acetilacetona formează combinații foarte stabile cu cicluri de șase membri.

O comparare între stabilitățile combinațiilor de tipurile menționate mai sus, în scopul de a aprecia efectul mărimii ciclului — este valabilă numai atunci cînd ceilalți factori nu variază, adică atunci cînd se compară cicluri chelate înrudite, a căror diferență principală este mărimea lor.

În unele cazuri, constatările făcute pe baza observațiilor calitative au fost confirmate prin măsurători de constante de stabilitate. Astfel, de exemplu, combinațiile conținînd etilendiamină și 1, 2-propandiamina sînt mult mai stabile decît cele conținînd 1, 3-propandiamina; combinațiile cu glicina și α -alanina sînt mult mai stabile decît cele cu β -alanina, iar oxalato-combinațiile sînt mult mai stabile decît malonato-combinațiile corespunzătoare. În toate aceste cazuri, liganzii care formează combinații cu cicluri de șase membri, mai puțin stabile, sînt mai bazici.

Pentru liganzii aromatici sau liganzii cu legături conjugate, ciclul chelat de șase membri este adesea mult mai stabil decît cel de cinci membri.

Au fost obținute de asemenea combinații cu cicluri conținînd mai mult de șase membri. Dintre acestea pot fi menționate combinațiile:



obținute de Pfeiffer în care se realizează cicluri de șapte, respectiv de nouă membri.

c. NUMĂRUL CICLURILOR

S-a constatat că stabilitatea combinațiilor complexe, conținînd liganzi polidentati înrudiți, crește cu numărul ciclurilor formate. Acest efect poate fi ilustrat prin compararea constantelor de stabilitate ale combinațiilor pe care le formează un element dat cu o serie de liganzi strîns

înrușiți, dar cu număr diferit de atomi donori, ceea ce conduce la un număr diferit de cicluri chelate.

În tabela de mai jos sînt indicate constantele de stabilitate pentru o serie de combinații complexe ale nichelului bivalent cu poliamine înrudite.

Tabela 17

Efectul de chelare asupra stabilității combinațiilor complexe

Combinația	Nr. atomi donori	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	K_6
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	1	$5 \cdot 10^2$	$6 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^7$	$1,3 \cdot 10^8$	$1,1 \cdot 10^8$
$[\text{Ni en}_3]^{2+}$	2	$5 \cdot 10^7$	$1,1 \cdot 10^{14}$	$4 \cdot 10^{18}$			
$[\text{Ni dien}_2]^{2+}$	3	$6 \cdot 10^{10}$	$8 \cdot 10^{18}$				
$[\text{Ni trien}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	4	$2 \cdot 10^{14}$					

(Pentru a putea aprecia efectul numărului de cicluri asupra stabilității acestor combinații trebuie comparate valorile constantelor de formare corespunzătoare aceluiași număr de atomi donori, de exemplu, K_1 pentru $[\text{Ni en}_3]^{2+}$ cu K_2 pentru $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, K_1 pentru $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ cu K_3 pentru $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ etc.)

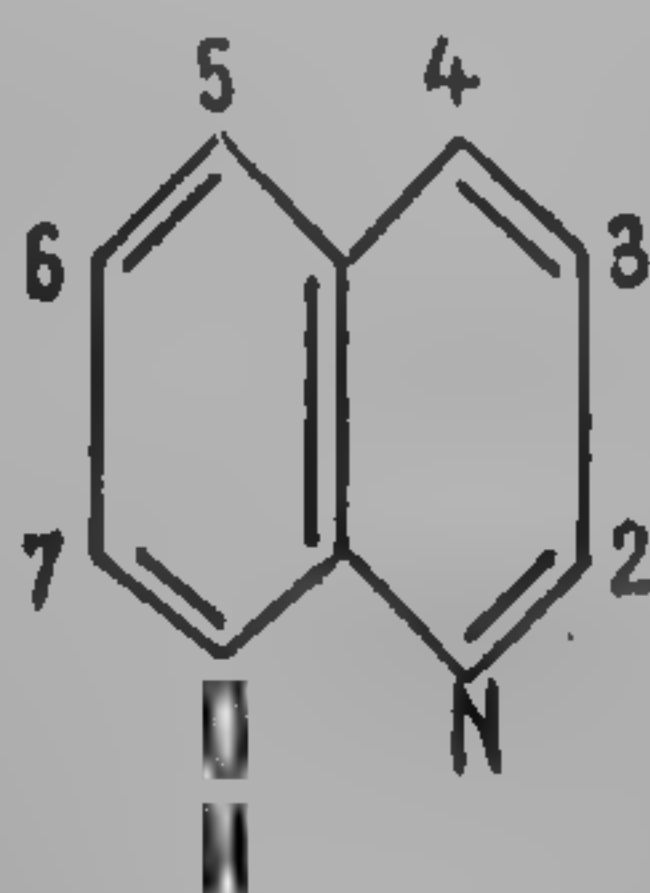
d, EFECTUL SUBSTITUȚIEI ÎN MOLECULA LIGANDULUI

Substituția în molecula unui ligand poate să altereze în mod considerabil capacitatea lui de coordinare.

Aceasta poate fi o consecință a efectului pe care substituția îl are asupra tăriei bazice a ligandului sau a efectelor sterice induse de substituenți.

Primul aspect al acestei influențe poate fi ilustrat prin efectul pe care substituția într-un ciclu aromatic îl are asupra capacității σ -donoare a atomului donor respectiv. Efectele inductive exercitate de substituenți pot modifica densitatea de electroni la atomul donor, adică bazicitatea acestuia.

În ceea ce privește cel de-al doilea efect al substituției există suficiente date asupra unei împiedicări sterice care se observă la formarea acestor combinații. Un astfel de efect poate fi ilustrat, de exemplu, prin compararea constantelor de formare ale combinațiilor complexe pe care le formează cuprul bivalent cu 8-hidroxichinoline substituite. Cu excepția derivatului



pentru care substituția are loc în poziția 2 — foarte apropiată de atomul donor — stabilitatea combinațiilor variază cu tăria bazică a ligandului în modul așteptat. Combinațiile formate cu derivatul 2 — substituit sînt cele

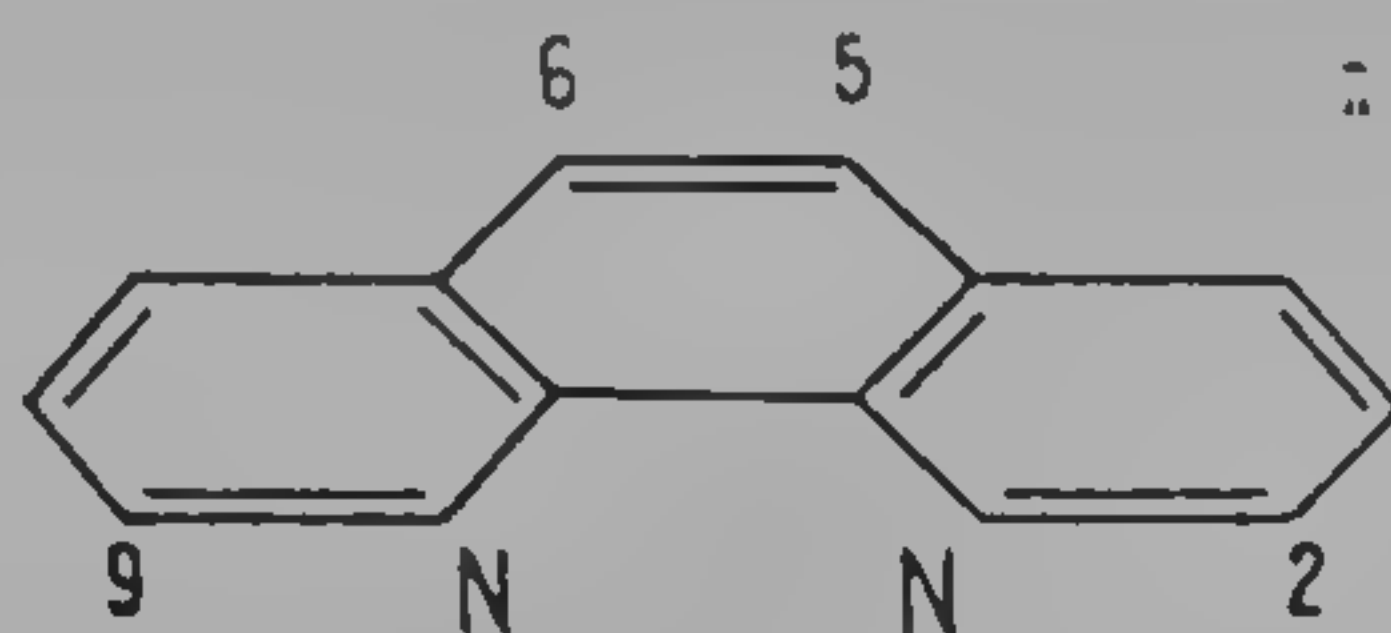
mai puțin stabile. Aceasta înseamnă că introducerea unei grupări, mai mult sau mai puțin voluminoase în molecula ligandului, în apropierea atomului donor, induce efecte sterice puternice, care în cazurile extreme pot să împiedice chiar formarea combinației respective. Este ușor de înțeles că astfel de efecte sterice conduc, în general, la slăbirea legăturii metal-ligand.

Reiese că efectele sterice pot conduce la stabilități mai mici decât cele prevăzute, ținând seama de bazicitatea ligandului.

Efecte asemănătoare sînt semnalate de Irving și Mellor [3] care întreprind un studiu sistematic asupra stabilității combinațiilor formate de metalele tranziționale cu 1,10-fenantrolina.

Introducerea uneia și apoi a celei de-a doua grupe metil în poziții adiacente la atomii donori ai 1,10-fenantrolinei (pK 4,98) conduce la creșterea tăriei bazice a ligandului (pK 5,43, respectiv 5,85).

Pe baza acestei constatări, s-ar putea prevedea, — dacă nu intervin alți factori — o creștere asemănătoare în stabilitatea combinațiilor complexe. Studiile efectuate de acești cercetători au arătat că stabilitatea combinațiilor formate de 2-metil-1,10-fenantrolină, cu o serie de ioni bivalenți, este mai mică decât aceea a combinațiilor corespunzătoare, conținînd ligandul



nesubstituit. Cu alte cuvinte, creșterea în stabilitate prevăzută ca urmare a creșterii în bazicitate a ligandului este compensată și depășită prin descreșterea determinată de efectele sterice induse de substituție.

Creșterea în bazicitate realizată în 2,9-dimetil-fenantrolina este compensată și depășită de factorii sterici într-o măsură mai mare decât în primul caz. Acest lucru reiese din faptul că toate combinațiile complexe ale metalelor tranziționale conținînd acest ligand sînt foarte puțin stabile.

Pe de altă parte, combinațiile în care ligandul este 5-metil-1,10-fenantrolina (pK 5,23) o bază mai puternică decît decît fenantrolina nesubstituită, sînt mai stabile decît acelea formate cu baza inițială.

Comportarea observată se explică prin faptul că în această poziție substituția nu induce efecte sterice care să afecteze capacitatea de coordinare a ligandului.

Există numeroase alte exemple de deviații importante de la corelația liniară între stabilitatea combinațiilor complexe și bazicitatea ligandului, deviații care cresc cu mărimea substituentului și care au fost atribuite împiedicării sterice.

e. EFECTE DE REZONANȚĂ

Un exemplu de contribuție a efectelor de rezonanță la stabilitatea combinațiilor complexe îl oferă combinațiile cuprului bivalent cu acetilacetona, salicilaldehida și hidroxi-naftaldehida. În această serie de combinații s-a stabilit următoarea ordine a stabilității:

acac > 2-hidroxi-1-naftaldehidă > salicilaldehida > 2-hidroxi-3-naftaldehidă.

Variația observată în stabilitatea acestor combinații poate fi interpretată pe baza diferențelor structurale între cei patru liganzi.

În acetilacetonat cele două duble legături aparțin în întregime ciclului chelat, astfel încât în acest caz se poate atribui legăturii un ordin egal cu doi.

Din cauza structurilor de rezonanță ale ciclului benzenic, în combinația conținând ca ligand salicilaldehida, numai una din dublele legături ale acestuia aparțin în întregime ciclului chelat, în timp ce a doua legătură aparține acestui ciclu numai 1/2 din timp. În aceste condiții, ordinul legăturii este de 1,5. În același mod se poate arăta că în combinația conținând 2-hidroxi-1-naftaldehidă, cea de-a doua dublă legătură aparține ciclului chelat 2/3 din timp, ceea ce determină un ordin de legătură de 1,67, iar în cazul ligandului 2-hidroxi-3-naftaldehidă o treime din timp, astfel încât legătura realizată în acest caz are un ordin de 1,33.

f. LEGĂTURI MULTIPLE

Pe lângă factorii menționați mai sus, a căror influență asupra stabilității combinațiilor complexe se reduce la modificări în tăria legăturii σ , un alt factor care poate contribui într-o măsură importantă la stabilitatea acestor combinații și care poate acționa în același mod în combinațiile chelate ca și în combinațiile nechelate, este formarea legăturilor multiple sau a legăturilor π .

Din punct de vedere al posibilității de formare a legăturilor π , liganzii pot fi împărțiți în trei categorii, și anume:

- 1) liganzi care primesc electroni de la ionul metalic central,
- 2) liganzi care cedează electroni ionului metalic,
- 3) liganzi care nu formează legături π .

O legătură π în care ionul metalic central este donor, iar ligandul este acceptor de electroni — așa-numita legătură π dativă — se formează în sistemele în care ligandul posedă orbitale vacante sau orbitale care pot deveni vacante, pentru a primi electronii π de la ionul metalic.

Printre liganzii din această categorie pot fi menționați PR_3 , J^- , CN^- , NO_2^- .

O interacție de acest gen stabilizează orbitalele d ale metalului, care cedează electroni, conducând astfel la creșterea separării Δ între nivelele t_{2g} și e_g .

Acest efect apare de asemenea ca o consecință a faptului că îndepărtarea electronilor de la ionul metalic central, este echivalentă cu creșterea sarcinii lui pozitive.

Al doilea tip de legătură π se formează, în general, în sistemele în care liganzii au electroni π disponibili, care pot fi furnizați în orbitalele vacante ale ionului metalic central. Printre liganzii de acest tip pot fi menționați: O^{2-} , OH^- , NH_2^- , Cl^- , I^- .

Legături cu astfel de liganzi formează, în general, ionii primelor elemente tranziționale ca, de exemplu: $Ti(IV)$, $V(V)$ etc.

Formarea unei legături π de acest tip are ca efect în primul rând, scăderea sarcinii ionului metalic central, care la rândul ei, determină o descreștere în mărimea energiei de separare Δ . O contribuție importantă la scăderea valorii lui Δ rezultă de asemenea din faptul că în acest caz orbitalele t_{2g} sînt antiliante și deci cresc în energie prin interacție.

Unii liganzi posedă atât proprietăți π donoare cît și acceptoare, adică au și orbitale π ocupate și vacante. Dintre aceștia pot fi amintiți ionul CN^- care are orbitale moleculare π atât ocupate cît și vacante, ionul Cl^- , care are orbitalele $3p\pi$ ocupate și orbitalele $3d\pi$ vacante. Predominarea, la acești liganzi, a proprietăților donoare sau acceptoare este determinată în mare măsură de valența ionului metalic central. În general, un ion metalic central, într-o stare de valență înaltă, determină manifestarea proprietăților donoare ale liganzilor, în timp ce o stare de valență joasă determină manifestarea proprietăților acceptoare ale acestora.

4. ACIZI ȘI BAZE TARI ȘI SLABE

Problema stabilității combinațiilor complexe poate fi tratată într-un mod mai cuprinzător și poate căpăta un caracter mai general, dacă se consideră influența atomului donator și a atomului acceptor asupra acestei proprietăți nu în mod independent, ci în corelația donator-acceptor.

Aceasta înseamnă că pe lîngă factorii a căror contribuție a fost discutată mai sus, în aprecierea stabilității acestor combinații, trebuie să se țină seama de afinitățile relative ale atomilor donori pentru ionii acceptori, afinități care determină ceea ce poate fi numit compatibilitatea atomilor donori și acceptori.

Cunoașterea preferințelor de coordinare ale ionului metalic central pentru anumiți atomi donori și invers, ar putea deveni un instrument deosebit de folositor în explicarea sau prevederea stabilității combinațiilor complexe ca și în aprecierea altor proprietăți ale acestor combinații.

Înainte de a dezvolta această problemă deosebit de importantă, care în momentul de față a căpătat o atenție considerabilă, este indicat să se arate care sînt, în general, atomii donori și care sînt particularitățile lor cele mai importante din punctul de vedere considerat.

Atomii care singuri, sau în combinație cu alți atomi pot fi legați direct la ionul metalic central într-o combinație complexă, sînt cuprinși în tabela de mai jos:

			II
C	N	O	F
	P	S	Cl
	As	Se	Br
	Sb	Te	J

În comportarea acestor elemente ca atomi donori, pot fi observate o serie de diferențe cu consecințe importante asupra stabilității combinațiilor respective. Aceste diferențe se referă, în general, la capacitatea lor π acceptoare respectiv, donoare.

Examinînd din acest punct de vedere atomii donori indicați mai sus, se poate spune că proprietatea σ donoare a unui atom, poate avea uneori un anumit caracter π , în special în sistemele în care ionul metalic central are puțini electroni d .

Din punctul de vedere al proprietăților lor π acceptoare, atomii donori se diferențiază într-o măsură mai mare. Astfel, de exemplu, în liganzi ca NH_3 , H_2O , ai căror atomi donori aparțin primului șir indicat mai sus, nu există orbitale vacante, în care să fie acceptați electroni π de la ionul metalic. În alte sisteme însă ca ionii CN^- , acetilacetonat, orbitale p sînt sau pot fi făcute vacante, funcționînd astfel ca acceptori în legături $d_\pi - p_\pi$.

Spre deosebire de aceștia, atomii donori mai grei au orbitale d vacante, care pot accepta electroni d ai ionului metalic, formînd legături de tipul $d_\pi - d_\pi$.

Preferința ionilor metalici ca Pt (II), Ag (I), Hg (II) etc. pentru atomi donori mai grei se explică prin posibilitatea formării unor astfel de legături.

Preocupări în direcția clasificării ionilor metalici, după preferințele lor de coordinare cu anumiți liganzi au existat încă cu mult înainte, unele din aceste încercări au fost chiar menționate.

O contribuție importantă la rezolvarea acestei probleme este concretizată în clasificarea de către Chatt și colaboratori [4] a ionilor și elementelor după afinitățile lor relative pentru liganzi.

Din datele experimentale existente, autorii menționați mai sus desprind două regularități foarte importante; referitoare la afinitățile relative de coordinare ale atomilor donori și acceptori, și anume: 1) o diferență foarte mare între capacitatea de coordinare a primului și celui de-al doilea element din fiecare grupă de atomi donori, de exemplu, între azot și fosfor, oxigen și sulf, fluor și clor; 2) existența a două clase de acceptori: (a) aceia care formează combinațiile complexe cele mai stabile cu primul atom donori din fiecare grupă, adică cu azot, oxigen și fluor și (b) aceia care formează combinațiile cele mai stabile cu cel de-al doilea atom donori din fiecare grupă, sau cu un atom donori următor.

Majoritatea metalelor în stările lor de valență obișnuite aparțin clasei (a). Afinitățile atomilor donori pentru acceptorii de clasă (a) variază aproximativ paralel cu bazicitățile lor, afară de cazurile în care intervin factori

sterici sau de altă natură. Acceptorii de clasă (b) mai puțin numeroși sînt reprezentați, de un număr de elemente vecine în sistemul periodic, dintre care Cu (I), Rh (I) Pd (II) Ag (I) Pt (II) Hg (II) manifestă cel mai pronunțat caracter de clasă (b).

Pentru mulți acceptori, caracterul de clasă (a) sau (b) este așa de bine conturat, încît aceștia pot fi clasificați, pe baza observațiilor pur calitative referitoare la stabilitatea combinațiilor lor complexe.

Pentru elementele care se găsesc la limita între cele două clase însă, situația este ceva mai complicată, datorită în primul rînd faptului că această regiune de limită, care se întinde în jurul acceptorilor de caracter (b) pronunțat este destul de întinsă, iar pe de altă parte datorită faptului că diferitele stări de oxidare ale acestor elemente au caractere diferite. Din această cauză, stabilirea caracterului unui acceptor situat în această regiune, față de o grupă dată de atomi donori, necesită determinări cantitative exacte.

Apreciind — pe baza criteriului indicat — afinitățile relative de coordonare, ale atomilor donori din fiecare grupă, Chatt și colaboratorii ajung la următoarele serii pentru stabilitatea combinațiilor complexe cu acceptori din cele două clase:

- (a) $N \gg P > As > Sb > Bi$
- (b) $N \ll P > As > Sb > Bi$
- (a) $O \gg S > Se > Te$
- (b) $O \ll S \sim Se \sim Te$
- (a) $F \gg Cl > Br > J$
- (b) $F < Cl < Br \ll J$

Folosind criteriul stabilit de Chatt și colaboratorii — anume compararea stabilității combinațiilor cu atomi donori fluor și iod, oxigen și sulf, azot și fosfor, — ori de cîte ori aceasta a fost posibil, Pearson [5] clasifică alți acizi Lewis de diferite tipuri în clasele (a) și (b).

Pentru cazurile în care nu a fost posibilă o clasificare pe această cale, au fost folosite alte criterii. Unul din acestea se referă la faptul că acizii, de clasă (a) coordonează de preferință baze, care leagă puternic protonul, adică baze în sensul obișnuit, în timp ce acizii care aparțin clasei (b) se combină de preferință cu o varietate de baze, care de cele mai multe ori au o bazicitate neglijabilă, ca CO, olefine, hidrocarburi aromatice.

Fără să aibă un caracter absolut — datorită existenței cazurilor intermediare — împărțirea bazelor în „tari” și „slabe” este evidentă și pare să fie foarte folositoare în discutarea problemei compatibilității între atomii donori și acceptori.

Pentru a caracteriza mai bine comportarea acizilor de clasă (a) și (b) pe de o parte și pentru a fundamenta preferința acceptorilor de clasă (a) pentru baze tari și a celor de clasă (b) pentru baze slabe, pe de altă parte, este necesar să se considere mai îndeaproape particularitățile bazelor tari și slabe și ale acizilor de clasă (a) și (b). Bazele slabe se caracterizează, în general, printr-un atom donator, de electronegativitate scăzută, ușor polarizabil, care posedă orbitale vacante de energie joasă. O bază tare este defi-

nită ca baza al cărei atom donator este puțin polarizabil, puternic electronegativ și care posedă orbitale vacante de energie înaltă, deci greu accesibile.

Dacă se examinează proprietățile specifice ale acizilor se constată că ionii care manifestă comportare de clasă (a) se caracterizează prin volum mic, stare de oxidare înaltă și absența electronilor exteriori ușor de excitați la stări mai înalte. Ionii cu caracter de clasă (b) se caracterizează prin sarcină pozitivă joasă sau zero, volum mare și un număr mai mare de electroni exteriori ușor de excitați. Pentru metale, acești electroni exteriori sînt electronii d .

Deoarece proprietățile care promovează comportarea de clasă (a) sînt acelea care conduc la o polarizabilitate joasă, iar cele care determină comportarea de clasă (b) conduc la polarizabilitate înaltă, acizii de clasă (a) pot fi numiți ei înșiși „tari” iar acizii de clasă (b) „slabi”. Pe baza acestor considerente, Pearson propune următoarea generalizare simplă și foarte folositoare: „acizii tari se leagă de preferință la baze tari, iar acizii slabi preferă bazele slabe.” Această regulă trebuie luată în sensul în care ea a fost formulată, adică din această nu înseamnă că acizii slabi nu coordonează niciodată baze tari sau că acizii tari nu formează combinații stabile cu unele baze slabe.

Pentru aplicarea eficientă a acestei reguli la aprecierea stabilității combinațiilor complexe este necesară cunoașterea caracterului, de clasă (a) sau (b), al elementului considerat.

În general, clasa unui element dat nu e o constantă, ci depinde de starea de oxidare a elementului respectiv și de natura celorlalte grupări coordonate la acesta.

În ceea ce privește contribuția stării de oxidare, o primă regulă care se desprinde din datele experimentale existente, este aceea după care caracterul de clasă (a) crește cu creșterea stării de oxidare, iar caracterul de clasă (b) scade în același sens.

Aceasta înseamnă că fiecare stare de oxidare a unui element trebuie să fie privită ca un acceptor diferit. Considerarea acestei variații prezintă o importanță deosebită în aprecierea comportării elementelor care manifestă o multiplicitate mai mare sau mai mică de stări de valență, cu atît mai mult cu cît aceasta este o proprietate comună multor elemente.

Pornind de la ideea că un caracter de clasă (a) sau (b) pare să depindă de disponibilitatea electronilor d ai metalului pentru legătura π dativă, Chatt și colaboratorii încearcă să explice în acest sens, comportarea elementelor în diversele lor stări de valență. Astfel, de exemplu, se constată că pentru elementele situate la dreapta grupei cuprului stările de valență mai înalte au un caracter de clasă (b) mai pronunțat, decît stările de valență mai joasă ale aceluiași element. Această comportare se poate atribui faptului că îndepărtarea electronilor exteriori determină o scădere în protejarea nivelului d , ai cărui electroni devin astfel mai ușor disponibili pentru legătura π — dativă. Exemple pentru o astfel de comportare se întîlnesc la talin al cărui ion trivalent se comportă ca un acid mai slab decît ionul monovalent, deși are o sarcină pozitivă mai mare. De ase-

menea staniul tetravalent și arsenul pentavalent par să arate o comportare de clasă (b) mai accentuată decât staniul bivalent, respectiv arsenul trivalent.

Pe baza aceleiași teorii a legăturii π se poate explica faptul că în stări de valență mai înalte elementele tranziționale manifestă în general, caracter de clasă (a), în timp ce în stările de valență joase, caracter de clasă (b). Cu cât starea de oxidare a elementului este mai joasă, cu atât electronii d sînt mai ușor disponibili pentru legătura π .

Astfel, de exemplu, fierul (III) formează fluoruri complexe foarte stabile și aparține prin urmare clasei (a), în timp ce fierul (0) aparține clasei (b); cuprul monovalent este un acceptor tipic de clasă (b) în timp ce cuprul bivalent arată comportare de limită între cele două clase.

Metalele tranziționale în starea de valență zero par să aparțină clasei (b).

În unele cazuri, ioni ai metalelor tranziționale în stări de oxidare înaltă, de exemplu, platina (IV) se comportă ca acizi slabi.

Această comportare poate fi explicată pe baza sarcinii reale a ionului metalic într-o combinație complexă dată și nu a sarcinii lui formale.

Astfel, de exemplu, în combinația $[\text{PtJ}_6]^{2-}$, ionul metalic central are o sarcină aproape zero, deși sarcina lui formală este patru. Datorită faptului că în această combinație, toți liganzii sînt slabi, legătura covalentă metal-ligand determină un transfer mare de sarcină de la liganzi la ionul metalic care neutralizează în mare măsură sarcina acestuia, determinînd astfel comportarea lui ca acid slab.

Un alt exemplu este acela al combinațiilor complexe de molibden. În timp ce în combinația $[\text{Mo}(\text{NCS})_6]^{3-}$, molibdenul trivalent se comportă ca un acid tare, în combinația $[\text{Mo}(\text{SCN})_6]^{-}$, molibdenul pentavalent se comportă ca un acid slab.

Tabela 18

Clasificarea acizilor Lewis

Clasa (a) Acizi tari	Clasa (b) Acizi slabi
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+	Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Tl^+ , Hg^+ , Cs^+
Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+}	Pd^{2+} , Cd^{2+} , Pt^{2+} , Hg^{2+} , CH_3Hg^+
Al^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , La^{3+}	Tl^{3+} , Au^{3+} , Te^{4+} , Pt^{4+}
Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , As^{3+} , Ce^{3+}	$\text{Ti}(\text{CH}_3)_3$, BH_3 , $\text{Co}(\text{CN})_5^{2-}$
Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Th^{4+} , Pu^{4+}	RS^+ , RSe^+ , RTe^+
Ce^{4+} , Ge^{4+} , VO^{2+}	J^+ , Br^+ , HO^+ , RO^+
UO_2^{2+} , $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}^{2+}$	J_2 , Br_2 , JCN , etc.
Me_2Be , BF_3 , BCl_3 , $\text{B}(\text{OR})_3$	Trinitrobenzen etc.
$\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, $\text{In}(\text{CH}_3)_3$, AlH_3	Cloranil, chinone etc.
RPO_3^+ , ROPO_3^+	Tetraclanoetilena
ROS_2^+ , ROSO_2^+ , SO_3	O , Cl , Br , J , N .
J^+ , J^{5+} , Cl^{7+} , Cr^{6+} , Se_6^+	M^0 (atomi metalici)
RCO^+ , CO_2 , NC^+	

Următorii acizi ocupă o poziție intermediară între clasele (a) și (b) Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , Rh^{3+} , Ir^{3+} , $\text{B}(\text{CH}_3)_3$, SO_2 , NO^+ , Ru^{2+} , Os^{2+} , R_3C^+ .

În tabela 19 sînt indicate o serie de baze în ordinea creșterii caracterului lor slab. Drept parametru pentru acest caracter este folosită constanta de viteză a reacției cu $\text{trans-[Pt(C}_5\text{H}_5\text{N)}_2\text{Cl}_2]$.

Tabela 19

Clasificarea bazelor

Baza	$\log \cdot K$
H_2O	0
OH^- , OCH_3^- , F^-	<1
Cl^-	1,65
NH_3	1,67
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	1,74
NO_2^-	1,83
N_3^-	2,19
$\text{NH}_2\text{—OH}$	2,46
$\text{H}_2\text{N—NH}_2$	2,47
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—SH}$	2,75
Br^-	2,79
J^-	4,03
SCN^-	4,26
SO_3^{2-}	4,40
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}$	5,26
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}$	5,36
SeCN^-	5,71
$\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$	5,78
$\text{S=C(NH}_2)_2$	5,78
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	5,95
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	7,51

Jorgensen [6] s-a ocupat îndeaproape de problema variației caracterului unui acid, în funcție de starea lui de oxidare. El consideră că acizii de clasă (b) pot fi împărțiți în cel puțin trei categorii, și anume: familia elementelor s^2 cuprinde elemente în stări de oxidare joase și elemente în stări de oxidare înalte. Ionii metalici Sn(II) , Sb(III) , Te(IV) , Tl(I) , Pb(II) , Bi(III) , care au doi electroni 5s și 6s manifestă comportare de clasă (b) numai față de halogenii grei și liganzi conținînd S, dar nu față de NH_3 , amine și ionul CN^- . Această comportare pare să fie datorită faptului că orbitala s ocupată ar deveni puternic σ antiluantă, față de ultimul tip de liganzi.

A doua grupă de acizi (b) cuprinde sistemele d^8 spin-jos, Pd(II) , Pt(II) , Au(III) și sistemele d^{10} în stări de oxidare joase Cu(I) , Ag(I) , Au(I) și Hg(II) . Aceste elemente formează cele mai stabile combinații

complexe cunoscute cu halogenii grei și liganzi conținând S. Yațimirski și Chatt au explicat această comportare pe baza legăturii π dative de la nivelul d ocupat la orbitalele vacante ale halogenilor.

În stări de oxidare mai înalte, elementele devin mai slabe, adică prezintă un caracter (b) mai pronunțat.

Problema elementelor în stare de oxidare mai înaltă este o problemă mai complicată care necesită încă cercetări.

Pearson consideră că stările de oxidare joase corespund celui mai slab caracter și că un element devine progresiv mai tare când starea de oxidare crește.

Pe de altă parte există dovezi că manganul, element care prezintă o multiplicitate mare de stări de oxidare, atinge maximum de caracter tare la o valoare intermediară a acesteia, anume doi și devine moderat slab pentru Mn(IV), Mn(V) și Mn(VII) și foarte slab pentru Mn(I) și Mn(-I).

După Jorgensen, [8] această comportare poate fi explicată pe baza figurii 32, care reprezintă variația calitativă a caracterului tare chimic al manganului, ca funcție de starea lui de oxidare. Un caracter chimic slab poate fi asociat numai cu diferențe mici de energie între orbitale vacante și ocupate. Prin urmare, caracterul slab al Mn(I) poate fi atribuit orbitalelor adiacente $4s$ și $3d$ ale atomului central, iar caracterul slab al Mn(VII) orbitalelor adiacente $3d$ ale atomului central și p ale ligandului. Pentru ionii Mn(II) și Mn(III), cu un nivel parțial ocupat se poate prevedea o comportare de clasă (a). Aceste situații sînt reprezentate schematic în figura 33.

Variația caracterului tare al manganului în funcție de starea lui de oxidare, reprezentată în figura 32 poate fi interpretată pe baza variației sarcinii fracționare δ a acestuia. Apreciind pe δ din efectul nefelauxetic, Jorgensen consideră că sarcina fracționară a ionului central are valoarea

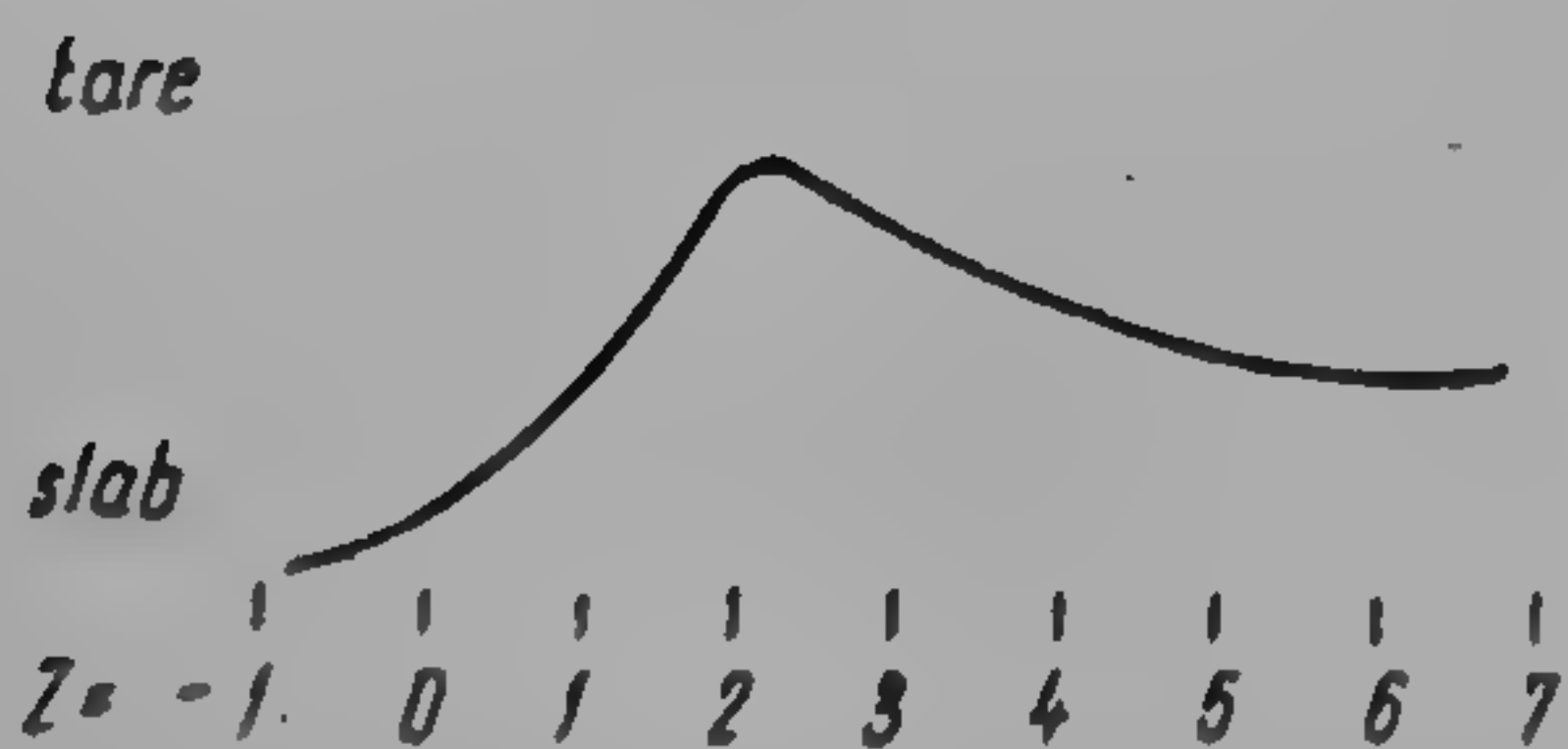


Fig. 32. Variația caracterului chimic tare al manganului în funcție de starea de oxidare.

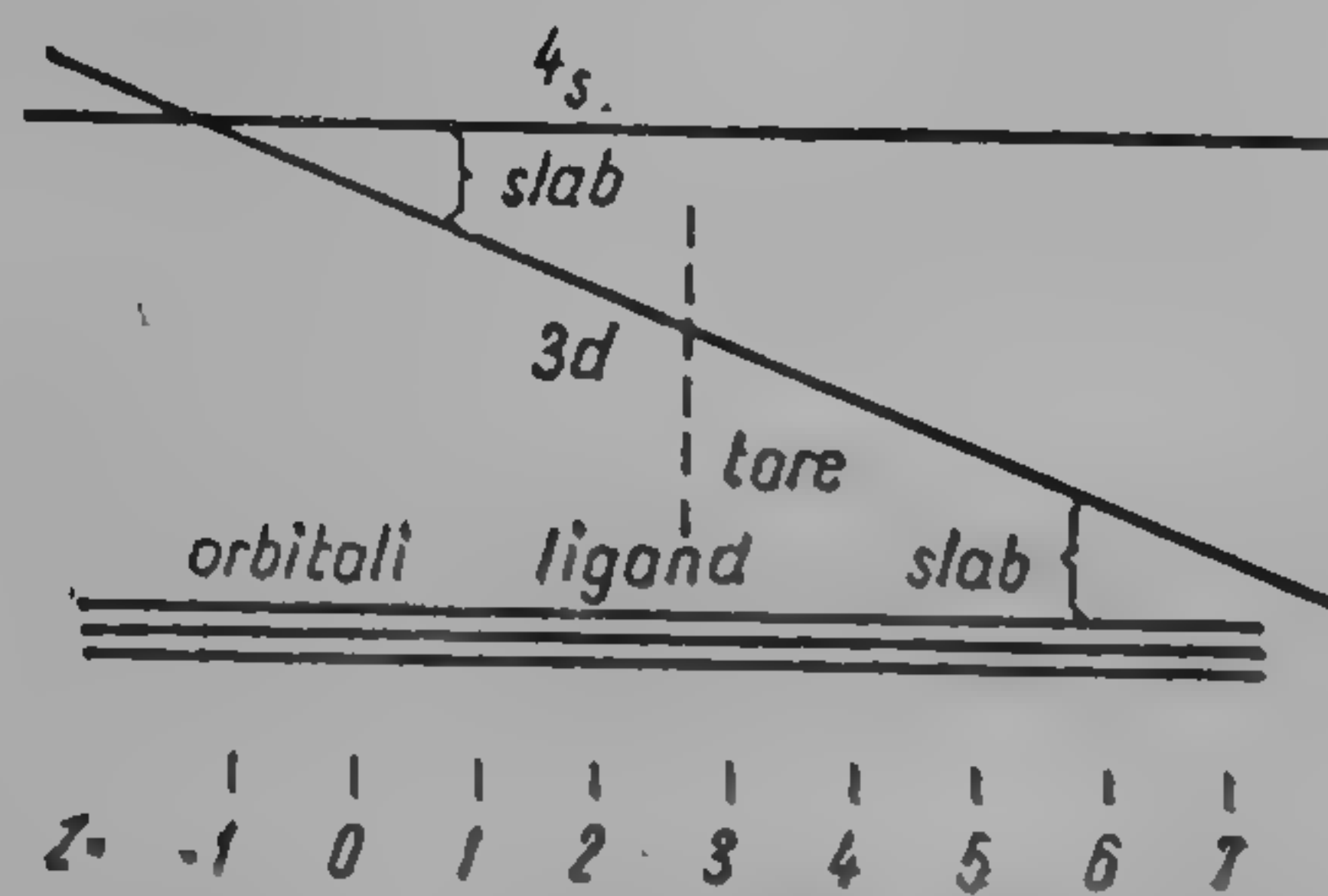


Fig. 33. Interpretarea caracterului chimic al manganului, în funcție de poziția relativă a nivelelor energetice.

maximă 1,8, în combinațiile complexe ale manganului bivalent, în timp ce în Mn(CO)_5^- aceasta poate fi 0,2, iar în MnO_4^- , 1,2.

Caracterul tare al unui acid este deci o funcție de sarcina fracționară a acestuia.

Cu alte cuvinte, caracterul slab al ionilor metalici centrali în stări de oxidare joase și foarte înalte poate fi asociat fie cu nivele de energie adiacente, situate jos, determinate de orbitale ocupate și vacante, fie cu o variație nemonotonă a sarcinii fracționare a atomului central.

Caracterul de clasă (b) al manganului (I) reiese din stabilitatea mult mai mare a combinațiilor $\text{Mn(CO)}_5\text{J}$ și $\text{Mn(CO)}_5\text{H}$ față de $\text{Mn(CO)}_5\text{Cl}$, ca și din inexistența combinației $\text{Mn(CO)}_5\text{F}$.

După cum s-a menționat mai sus, pe lângă starea de oxidare, un alt factor care poate avea o contribuție importantă la comportarea de clasă (a) sau (b) a unui ion metalic dat într-o combinație complexă, este natura liganzilor coordinați la acesta. Pearson apreciază că liganzii care transferă sarcină negativă la ionul metalic vor contribui la creșterea caracterului de clasă (b) al acestuia, datorită faptului că un astfel de transfer de sarcină este echivalent cu o reducere a stării lui de oxidare. Astfel, de exemplu, ionul $[\text{Co(NH}_3)_5]^{3+}$ arată comportare de clasă (a) în timp ce ionul $[\text{Co(CN)}_5]^{2-}$ arată comportare de clasă (b). Cu alte cuvinte, coordinarea bazelor slabe, adică a liganzilor care transferă cel mai ușor sarcina negativă, are drept efect reducerea sarcinii pozitive a acidului respectiv, adică accentuarea comportării de acid slab a acestuia.

Pe astfel de considerente se bazează ceea ce Jorgensen [7] numește comportare „simbiotică” a liganzilor, adică tendința liganzilor slabi, de a se aduna în sfera de coordinare a aceleiași combinații complexe.

Această simbioză a liganzilor poate fi ilustrată pe de o parte de combinațiile de tipul $[\text{Co(NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$, pentru care fluoro pentamina ($\text{X}=\text{F}$) este mult mai stabilă decât iodo pentamina ($\text{X}=\text{J}$), ceea ce indică o comportare de clasă (a), iar pe de altă parte de combinațiile de forma $[\text{Co(CN)}_5\text{X}]^{3+}$ pentru care derivatul $[\text{Co(CN)}_5\text{J}]^{3-}$ este cel mai stabil, fluoro derivatul $[\text{Co(CN)}_5\text{F}]^{3-}$ fiind necunoscut. Altă combinație de același tip este $[\text{Co(CN)}_5\text{H}]^{3-}$ a cărei stabilitate se explică prin caracterul de bază foarte slabă al ligandului H.

De asemenea liganzi ca anionul maleonitrilditiolului (mnt^{2-}) sînt simbiotici cu alți liganzi „slabi” ca CO și C_5H_5^- .

O explicație, cel puțin parțială, a simbiozei liganzilor, adică a tendinței liganzilor slabi de a se coordina împreună, poate fi dată pe baza unui caracter slab indus, apreciat prin valoarea sarcinii fracționare δ a ionului central.

Acest lucru trebuie înțeles în sensul că, dacă pentru manganul (II) sarcina fracționară δ are o valoare maximă, în mod sigur această valoare maximă este mai mică în MnJ_6 decât în MnF_6 .

Astfel, de exemplu, sarcina fracționară a manganului în Mn(CO)_5^- este așa de mică încît acest ion poate lega numai liganzi slabi ca H^- și J^- .

Pentru interpretarea interacțiilor acid-bază preferențiale tare-tare, și slab-slab, au fost propuse mai multe teorii, care cuprind diversele aspecte ale acestei interacții.

Prima explicație poate fi numită teoria ionic-covalentă. În esență, această teorie se bazează pe presupunerea că acizii de clasă (a) interacționează cu bazele prin forțe predominant ionice, în timp ce acizii de clasă (b) prin legătura covalentă. Devine în felul acesta evidentă preferința ionilor metalici cu sarcină pozitivă mare și volum mic pentru liganzi cu sarcină negativă mare și volum mic (de exemplu, F^- și OH^-). O interacție prin formarea de legături covalente apare, în general, în sistemele în care acidul are o afinitate mare pentru electroni, iar baza un potențial de ionizare mic.

A doua explicație este dată de teoria legăturii π . Din acest punct de vedere, acizii de clasă (b) se caracterizează prin prezența electronilor d capabili de a forma legături π dative cu liganzi care au orbitale disponibile. Dintre aceștia fac parte liganzii care au orbitale disponibile la atomul donor, liganzi conținând fosfor, arsen, sulf sau iod ca și liganzii care pot accepta electronii metalului în orbitale moleculare vacante ca CO, izonitrili și alții.

Ionii metalici cu caracter de clasă (a) ai căror electroni exteriori sînt atrași puternic, se caracterizează prin prezența de orbitale, nu prea înalte în energie, disponibile pentru acceptarea electronilor de la liganzi cu atomi donori ca oxigen și fluor.

În acest caz apare posibilitatea formării unor legături π de un tip diferit față de cele indicate mai sus, și anume legături π în care ligandul este donorul, iar ionul metalic central acceptorul.

Din cele indicate mai sus reiese că prezența electronilor d pare să fie un factor determinant al comportării de clasă (a) sau (b) a metalelor. De altfel nu este cunoscut nici un ion metalic de clasă (b) care să conțină mai puțin de cinci electroni d .

Generalizînd cele discutate mai sus, Pearson ajunge la concluzia că acizii slabi sînt donori potențiali de electroni d sau p , prin formarea de legături π dative, în timp ce acizii tari sînt acceptori potențiali de electroni π . Aceste efecte însoțesc interacțiile de tipul donor-acceptor σ .

Pitzer [9] atribuie stabilitatea suplimentară a unor molecule forțelor de dispersie London sau Van der Waals între atomi sau grupe, de atomi în aceeași moleculă. Deoarece aceste forțe sînt direct proporționale cu produsul polarizabilităților grupelor care interacționează și invers proporționale cu puterea a șasea a distanței, ele vor fi mari cînd ambele grupe sînt ușor polarizabile.

Din acest punct de vedere, afinitatea acizilor slabi — polarizabili — pentru baze slabe — polarizabile — poate fi explicată parțial prin stabilitatea suplimentară datorită forțelor London.

Mulliken [10] explică stabilitatea suplimentară a legăturilor între atomi mari, presupunînd că are loc o hibridizare $d-p$, ceea ce ar conduce la faptul că atît orbitalele moleculare liante π cît și cele antiliante π^* au un oarecare caracter d . Consecința acestui fapt este pe de o parte întărirea orbitalei

de legătură prin creșterea acoperirii, iar pe de altă parte, slăbirea orbitalei antiliante prin descreșterea acoperirii.

Pentru interacția unui acid slab cu o bază slabă, hibridizarea orbitalelor pare să aibă o contribuție mult mai importantă decât stabilizarea atribuită forțelor Van der Waals.

După cum remarcă Pearson, comportarea de clasă (a) sau (b) a unui acid, față de baze ionice, prezintă o dependență considerabilă de natura solventului. Astfel, de exemplu, efectul solventului apă este de a micșora bazicitatea anionilor mici (tari) față de anionii mari înrudiți (slabi).

Alți solvenți decât apa pot afecta această comportare în același sens, dar efectele vor fi, în general, mai mici.

Pentru bazele neutre, natura solventului pare să aibă un efect mic asupra comportării de clasă (a) sau (b).

Din cele indicate mai sus, se desprinde în mod clar ideea că un singur factor pare insuficient pentru explicarea comportării acid-bază, și că diversele interacții care se manifestă în complexul acid-bază, cum sînt legătura ionic-covalentă, legătura π și alte efecte electronice par să contribuie într-o anumită măsură la determinarea caracterului de clasă (a) și (b) sau tare și slab.

De la introducerea ei de către Pearson în 1963, ideea de acizi și baze tari și slabe a fost mult folosită pentru interpretarea și prevederea desfășurării reacțiilor chimice și a stabilității combinațiilor complexe. Toate aceste prevederi au însă un aspect calitativ.

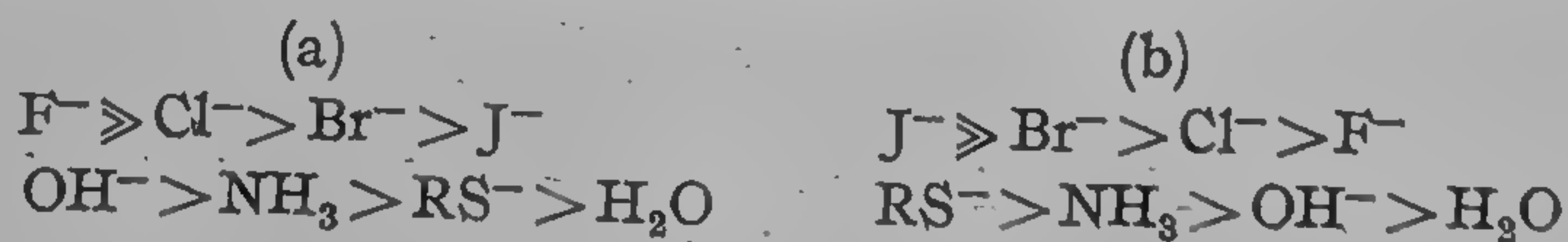
Importanța și utilitatea conceptelor de acizi și baze tari și slabe se reflectă și în numărul mare de cercetări efectuate recent în acest domeniu. (În 1965 s-a ținut un simpozion internațional cu acest subiect.)

O limitare în posibilitățile de aplicare ale acestor idei pare să rezulte din dificultatea unei clasificări sigure a acizilor și bazelor ca tari și slabi.

Datorită acestor fapte a devenit stringentă necesitatea de a se da o semnificație fizică reală noțiunilor de „tare” și „slab” în scopul unei determinări teoretice a acestor proprietăți. Acest lucru a stimulat în ultimii câțiva ani, o serie de lucrări deosebit de interesante.

Aceste lucrări au urmărit, în general, să găsească analogii și să stabilească corelații între caracterul „slab” al acizilor și diverse proprietăți ca polarizabilitatea, electronegativitatea și proprietățile de oxidare ale acestora.

Pornind de la ideea că tendințele relative de combinare ale unui atom metalic central de clasă (a) sau (b) exprimate prin seriile:



reprezintă fapte experimentale reale, apare în mod clar necesitatea unei fundamentări teoretice mai riguroase a acestor observații.

Pentru aceasta ar trebui să se stabilească în primul rînd care sînt proprietățile bazelor, care variază în același sens cu afinitățile lor de combinare, indicate de seriile de mai sus.

Prima proprietate care părea în mod evident indicată pentru a fi corelată cu comportarea de caracter (a) sau (b) a acizilor și bazelor a fost polarizabilitatea lor, și anume caracterul slab și polarizabilitatea variază aproximativ în același sens.

Astfel, polarizabilitatea relativ ridicată a taliului (I) pare să fie aceea care determină proprietățile diferite ale sărurilor acestui ion față de acelea ale rubidiului monovalent, deși razele lor ionice sînt aproape identice. Diferențe de același fel se observă și între Pb(II) și Ba(II) sau între sistemele d^{10} slabe ca Ag(I) și Na(I) sau K(I).

Aceasta nu exclude, fără îndoială, contribuția altor proprietăți — care variază aproximativ proporțional cu polarizabilitatea — la determinarea comportării celor două clase de acizi. Printre aceste proprietăți sînt potențialul de ionizare sau electronegativitatea, înrudită cu el. Un potențial de ionizare mic este, în general, asociat cu o polarizabilitate mare, în timp ce un potențial de ionizare mare cu o polarizabilitate mică. De asemenea se constată că în multe cazuri, liganzii slabi au electronegativități mici.

Astfel, ordinea descreșterii stabilității combinațiilor complexe ale unui ion metalic de clasă (b) cu diferiți atomi donori, indicată în seria de mai sus, este în același timp, ordinea creșterii electronegativității și a caracterului tare, al acestor atomi.

Cu toate acestea, electronegativitatea sau energia de ionizare nu pot fi confundate cu caracterul „tare” al acizilor. Astfel, de exemplu, Tl (III) este un ion central destul de slab, deși trebuie să aibă o energie de ionizare destul de mare.

Deși lucrările efectuate în acest sens au condus la concluzia că există în mod neîndoiește o legătură bine definită între polarizabilitatea electrică și caracterul slab al unui acid, cu toate acestea o tratare simplă a acestei relații este îngreuiată de contribuția altor efecte.

Pentru a caracteriza particularitățile structurii electronice intime ale sistemelor de liganzi pe baza cărora să se explice o serie de proprietăți deosebit de interesante observate la combinațiile complexe conținînd liganzii respectivi, Jorgensen introduce noțiunile de ligand „inocent” și „neinocent”. După cum se va indica în cele ce urmează aceste noțiuni pot fi corelate cu caracterul tare și slab al liganzilor.

Un ligand inocent este, în general, ligandul care avînd o configurație preponderentă a nivelului ocupat determină o stare de oxidare bine definită pentru atomul metalic central. Configurația preponderentă a nivelului închis al unui ligand inocent trebuie înțeleasă în sensul unei stări fundamentale bine izolată (de exemplu, prin $20\,000\text{ cm}^{-1}$). Dimpotrivă caracterul neinocent al unui ligand este determinat de tendința redusă a acestuia de a manifesta o configurație preponderentă, atunci cînd sistemul respectiv prezintă o densitate mare de stări excitate situate jos. Cei mai mulți liganzi ca halogenii, aminele, anionii aminoacizilor, anionii carboxilici etc. sînt liganzi inocenți, ceea ce permite clasificarea combinațiilor respective în funcție de cromoforii corespunzători ca, de exemplu, Cr(III)O_6 în $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ și Ni(II)N_6 în $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni en}_3]^{2+}$ etc. Cu alte cuvinte, în combinațiile

complexe conținând liganzi inocenți, poate fi apreciată starea de oxidare a ionului metalic central.

Caracterul inocent al unui ligand depinde în mare măsură de natura atomului metalic central.

După cum se știe, lantanidele arată în mod normal o stare de oxidare bine definită și o localizare a nivelului $4f$ parțial ocupat, chiar în aliajele metalice — după cum indică măsurătorile magnetice. Spre deosebire de acestea, elementele seriilor tranziționale d , funcționând ca atomi centrali în combinații complexe cu liganzi molecule aromatice mari cu orbitale moleculare puternic delocalizate, se pot comporta astfel încât să nu prezinte o configurație preponderentă, cu un număr definit de electroni d .

Liganzi ca NO și O_2 nu sînt în toate cazurile inocenți; datorită orbitalelor π parțial ocupate situate jos, ei pot deveni NO^+ , NO , NO^- , respectiv O_2^+ , O_2 , O_2^- și O_2^{2-} .

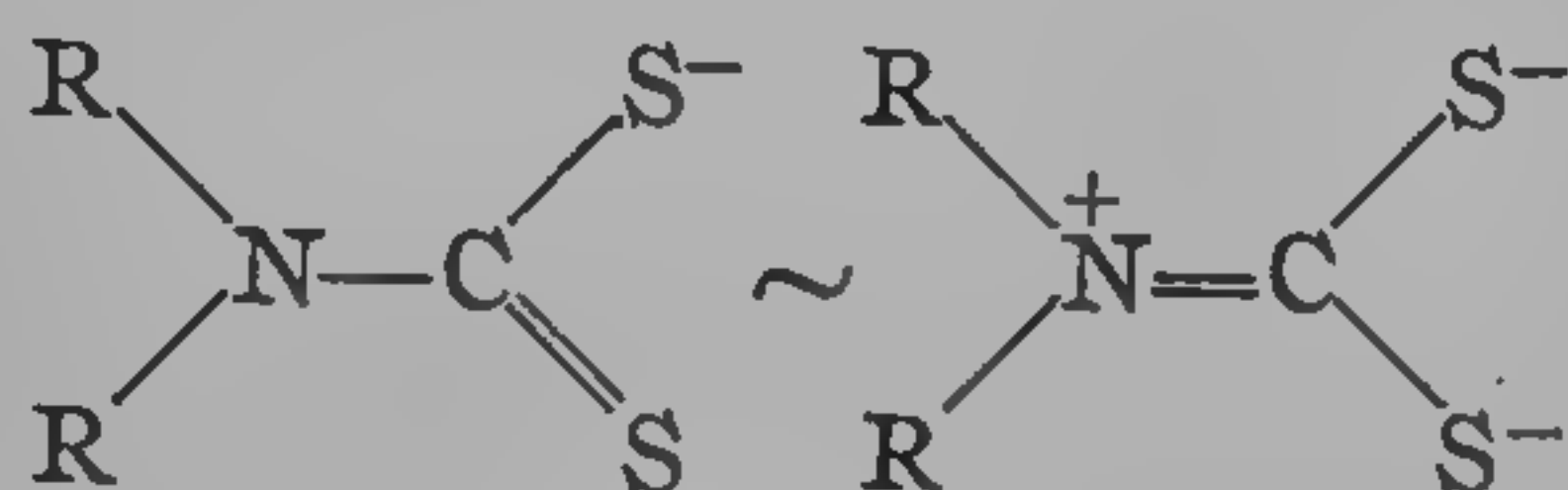
Mulți liganzi cu importanță biologică care conțin sisteme heterociclice conjugate, se comportă uneori ca liganzi neinocenți datorită energiilor comparabile ale orbitalelor delocalizate și ale nivelului parțial ocupat al acestora.

Se poate pune acum problema relației între caracterul tare al liganzilor, pe de o parte, și caracterul lor inocent, pe de altă parte.

Pornind de la ideea că existența stărilor fundamentale cu configurație preponderentă — adică absența vreunei stări excitate — este condiția caracteristică a caracterului „inocent” al liganzilor se poate face următoarea generalizare: cu cît un ligand este mai slab cu atît este mai puțin probabil ca ligandul să fie inocent. Fără îndoială că această comportare depinde — așa cum s-a menționat — de compania ligandului, anume de natura atomului central.

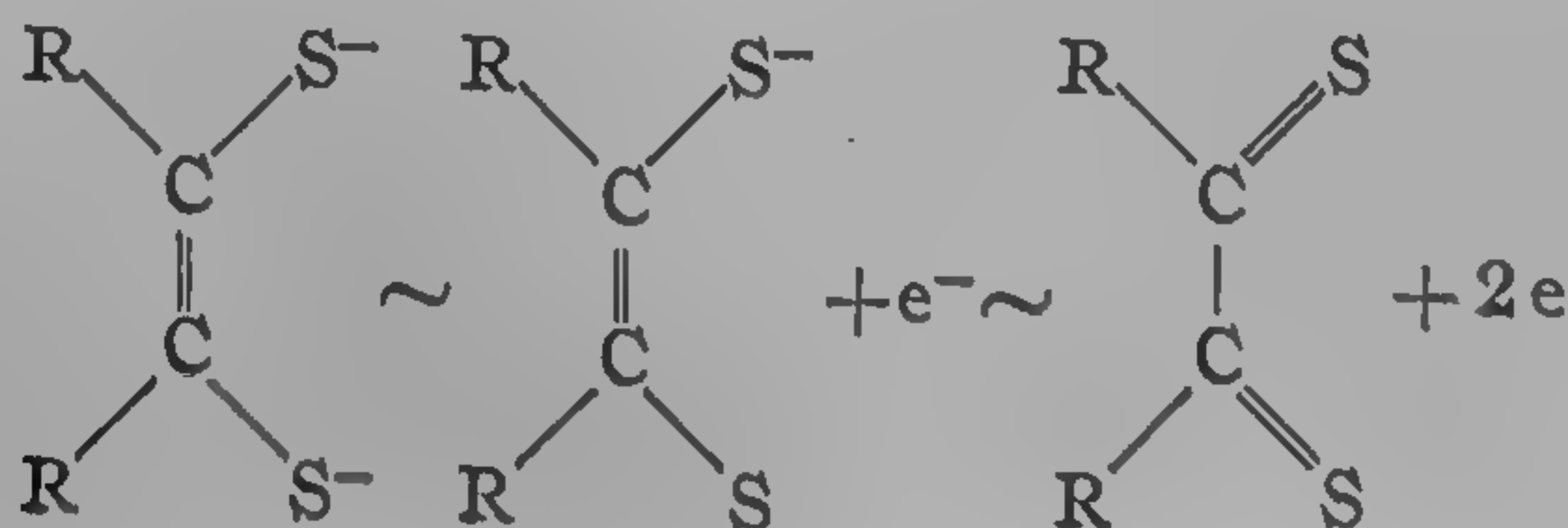
Este deci de așteptat ca liganzii conținând S, în general, ușor polarizabili, să se comporte ca liganzi neinocenți. Cu toate acestea anionul dialchilditiofosfat $(\text{RO})_2\text{PS}_2^-$ se comportă ca un ligand inocent, care formează cromofori bine definiți M(II)S_4 și M(III)S_6 .

Dialchilditioicarbamatul, care ar putea fi reprezentat prin structurile de rezonanță:



pare să fie inocent în cele mai multe cazuri.

O altă categorie de liganzi, cum sînt:



ca și anionii difenolilor și chinonelor, prezintă față de liganzii indicați mai sus, o comportare diferită, concretizată prin faptul că în aceste sisteme de liganzi numărul de electroni este variabil. Datorită acestui fapt, sistemele indicate mai sus reprezintă liganzi neinocenți.

După Jorgensen, dacă ligandul conținând sulf este „alifatic”, starea de oxidare a atomului central este definită — adică ligandul este inocent. Liganzii conjugați însă, care formează cicluri de cinci membri, nu sînt întotdeauna inocenți, adică nu conduc întotdeauna la combinații complexe, în care starea de oxidare a ionului metalic central să fie definită.

Din datele existente — prezentate sumar în acest capitol — se desprinde în mod clar ideea că există o anumită corelație între caracterul tare și slab pe de o parte și următoarele particularități ale sistemului considerat, pe de altă parte:

Caracter tare
— polarizabilitate mică
— stare fundamentală izolată

Caracter slab
— polarizabilitate mare
— densitate mare a stărilor de energie scăzută

Deși există preocupări intense în scopul elucidării conținutului fizic al noțiunilor de specii și molecule tari și slabe și deși există unele rezultate, se poate spune, că toate acestea reprezintă începutul unei analize riguroase în acest sens.

- [1] Bjerrum, J. și Nielsen, E. J. *Acta Chem. Scand.* 2, 307, (1948).
- [2] Spike, C. G. și Parry, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* 75, 2726, (1953); 3770, (1953).
- [3] Irving, H. și Mellor, D. H. *J. Chem. Soc.*, (1962), 5235
- [4] Ahrland, S., Chatt, J. și Davies, N. R. *Quart. Rev.*, 12, 3, 265, (1958).
- [5] Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* 85, 3533, (1963).
- [6] Jorgensen, C. K. „*Inorganic complexes*”, Academic Press, London and New York, 1963, p. 6.
- [7] Jorgensen, C. K. *Inorg. Chem.* 3, 1201, (1964).
- [8] Jorgensen, C. K. *Struct. Bonding*, 1, 234, (1966).
- [9] Pitzer, K. S. *J. Chem. Phys.* 23, 1735, (1955).
- [10] Mulliken, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* 77, 884, (1955).

EFFECTUL TRANS

1. INTRODUCERE

O altă problemă deosebit de importantă pentru chimia combinațiilor complexe este aceea referitoare la acțiunea reciprocă a liganzilor în sfera de coordinare. Pe baza datelor existente este acum bine stabilit faptul că labilitatea unui ligand dat ca și tăria legăturii pe care acesta o formează cu un atom metalic, poate fi afectată în mod considerabil de ceilalți liganzi.

Astfel de efecte au fost foarte bine puse în evidență în combinațiile complexe ale $Pt(II)$ cu configurație plan-pătrată. Fenomenul general, constatat la aceste combinații, anume că un ligand are un efect de labilizare mai mare asupra unei grupe situate în trans față de el, decât asupra grupelor situate în poziție cis, este cunoscut sub denumirea de efect trans.

Considerarea efectului trans nu înseamnă însă că interacția liganzilor prin intermediul atomului central este singura formă posibilă de influență reciprocă a liganzilor în sfera de coordinare a unei combinații complexe. Liganzii care se găsesc în poziții cis, pot și trebuie să se influențeze reciproc.

În majoritatea cazurilor însă această interacție este slabă și față de interacția între liganzii situați în trans, are o contribuție mai mică la determinarea proprietăților acestor combinații, de aceea în asemenea cazuri ea poate fi neglijată. În alte cazuri însă — după cum se va arăta de altfel și în cele ce urmează — va trebui considerată și contribuția acestei interacții.

Au fost propuse diverse definiții pentru efectul trans, definiții care reflectă modul în care se manifestă experimental această interacție, și anume prin slăbirea legăturii grupărilor care se găsesc în trans față de ligandul trans-activ, prin efectul unui ligand asupra vitezei reacțiilor de substituție ale liganzilor opuși lui. O definiție completă — care să cuprindă diversele aspecte ale acestei interacții — este, în general, dificilă. Din cele ce vor fi discutate se va desprinde însă în mod clar esența acestui efect trans.

Lucrările efectuate în ultima vreme, în acest domeniu, au urmărit pe de o parte să elucideze natura acestui efect, iar pe de altă parte să coreleze

efectul trans exercitat de liganzi cu anumiți parametri — spectrali, cinetici — etc. ai combinațiilor respective.

În cele ce urmează se vor discuta în primul rând dovezile experimentale, care reflectă influența reciprocă între liganzi, urmărindu-se această problemă atât la combinațiile complexe cu structură plan-pătrată cât și octaedrică, după care se vor discuta teoriile efectului trans.

2. COMBINAȚII COMPLEXE CU NUMĂR DE COORDINAȚIE PATRU

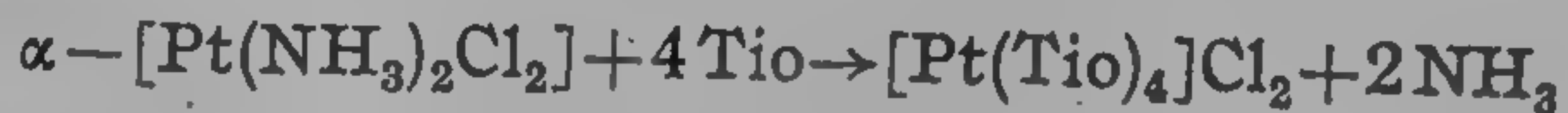
a. DATE CHIMICE

Cele mai multe lucrări asupra efectului trans au fost efectuate asupra combinațiilor complexe plan-pătrate ale platinei bivalente. Acest lucru e justificat de faptul că datorită stabilității lor mari, aceste combinații nu suferă modificări stereochemice în timpul reacțiilor de substituție.

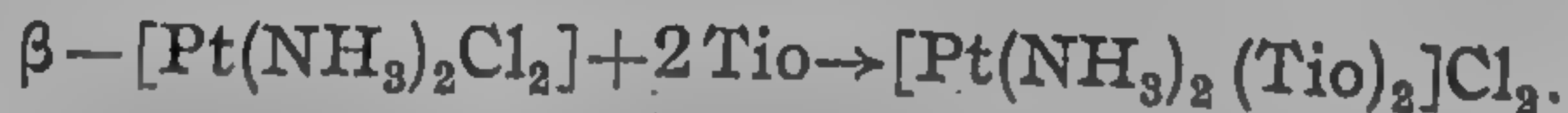
Prin acțiunea amoniacului asupra unei soluții apoase de $K_2[PtCl_4]$, Peyrone obține combinația $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ — cunoscută sub numele de sarea lui Peyrone. O combinație cu aceeași compoziție a fost obținută de Reiset, prin scindarea cu eliminare de amoniac a tetraminei $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ ceea ce se poate realiza fie prin încălzire în stare uscată până la $250^\circ C$, fie prin încălzire în soluție de acid clorhidric.

Cele două combinații au fost descrise inițial ca modifațiile α și β . Aceste modifații se deosebesc printr-o serie de proprietăți ca formă cristalină, solubilitate și comportare față de numeroși reactivi chimici.

Dintre acestea cea mai importantă este reacția cu tiouree, stabilită încă în 1893 de către Kurnakov, și cunoscută ca reacția lui Kurnakov. Din modifația α , tioureea deplasează atât radicalii acizi cât și moleculele neutre, conform reacției:

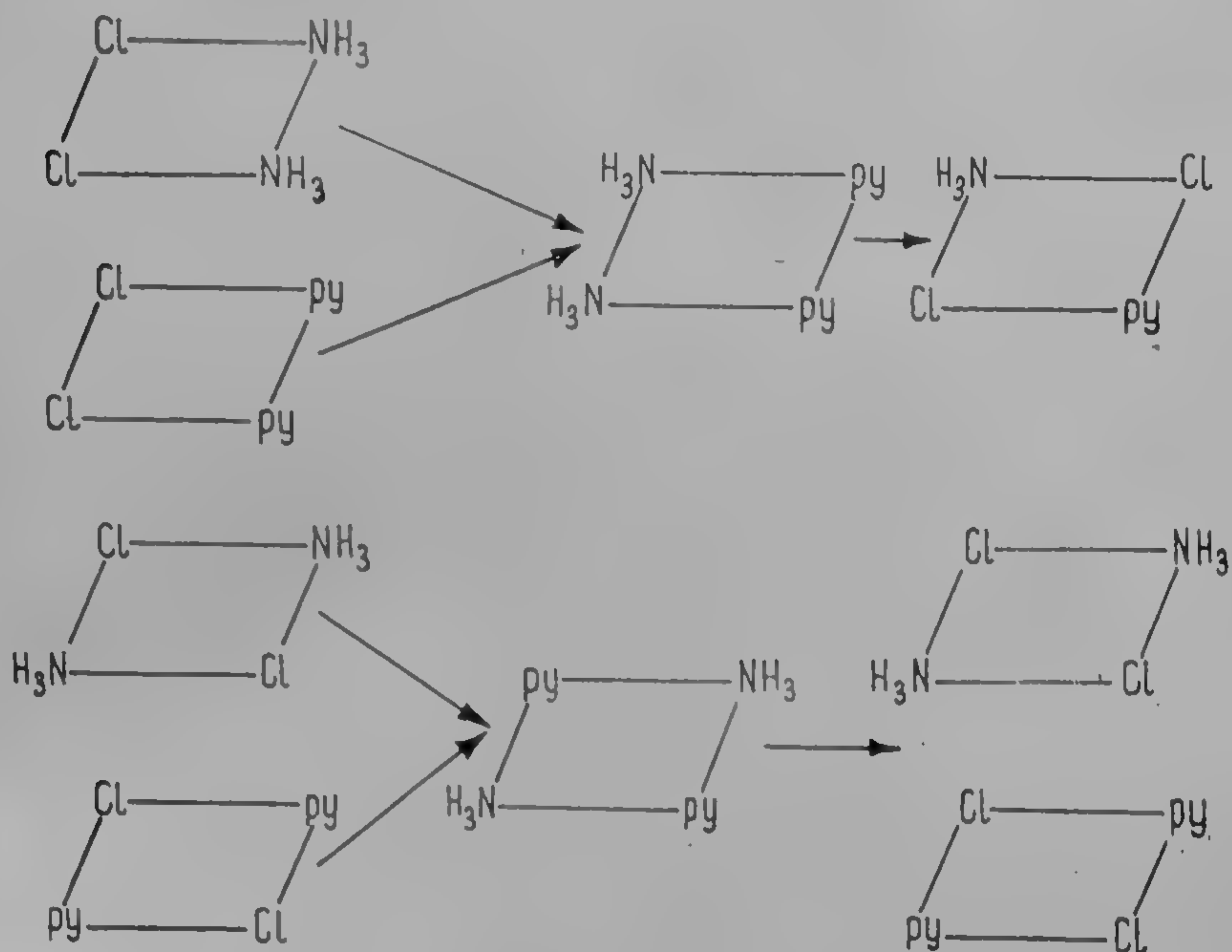


în timp ce în aceleași condiții, din modifația β , sînt deplasați numai radicalii acizi,



Cercetări ulterioare efectuate de Grinberg au arătat că această reacție este generală. Modifațiile α și β ale diaminelor cu formula $[PtA_2X_2]$ (unde A este amoniac sau o amină și X un ligand anionic) dau cu tioureea produși de același tip ca și α și $\beta - [Pt(NH_3)_2Cl_2]$.

În aceste condiții, reacțiile de mai sus pot fi reprezentate:



Cu alte cuvinte pentru a interpreta natura produșilor obținuți în aceste reacții chimice pe baza unei configurații plan-pătrate a combinațiilor respective, Werner menționează un proces de „eliminare în trans”. Această idee însă nu a fost utilizată în mod general, pînă în 1926 cînd Cerneaev pentru a interpreta reacțiile de substituție ale combinațiilor complexe de platină bivalentă, introduce ideea influenței în trans a liganzilor, care devine regula influenței în trans, sau simplu efectul trans.

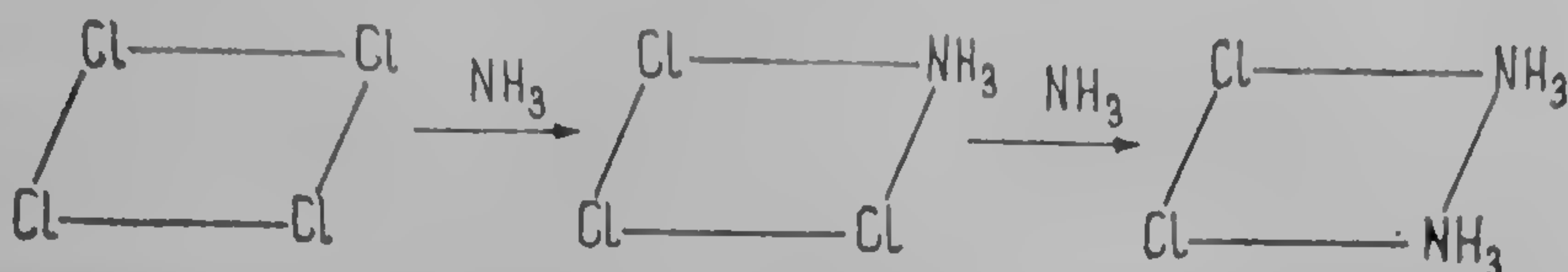
Această regulă empirică care reflectă influența reciprocă a liganzilor situați în poziție trans unul față de altul, a permis în primul rînd interpretarea rezultatelor obținute în reacțiile chimice ale combinațiilor complexe ale platinei bivalente menționate mai sus, ca și a altor reacții de același tip. În al doilea rînd a permis obținerea unui număr mare de combinații complexe cu o configurație dată pentru care fără considerarea efectului trans al liganzilor, metoda de preparare ar fi fost foarte dificilă și în general, greu de stabilit.

Aceste posibilități rezultă din faptul că ținînd seama de influența în trans a liganzilor se poate prevedea direcția de desfășurare a reacțiilor de substituție în sfera de coordinare a unei combinații complexe.

Astfel pe baza efectului trans al liganzilor se pot interpreta în primul rînd reacțiile de formare ale diacidodiaminelor cis și trans, adică regula lui Peyrone și regula lui Jorgensen, și în același timp se pot prevedea

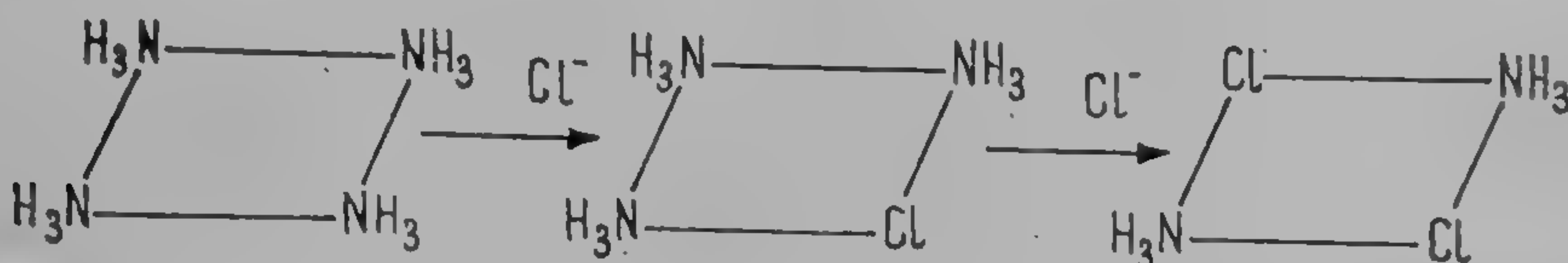
și explica abaterile de la aceste reguli, abateri de altfel constatate experimental.

Formarea diaminei cis, după reacția:



se poate explica pe baza faptului că NH_3 este mai slab trans activ decât clorul. Aceasta înseamnă că ligandul cel mai labil la substituție va fi acela care se găsește în trans față de clor. În consecință, a doua moleculă de amoniac va substitui unul din liganzii clor, situați, în trans unul față de altul — care se labilizează reciproc.

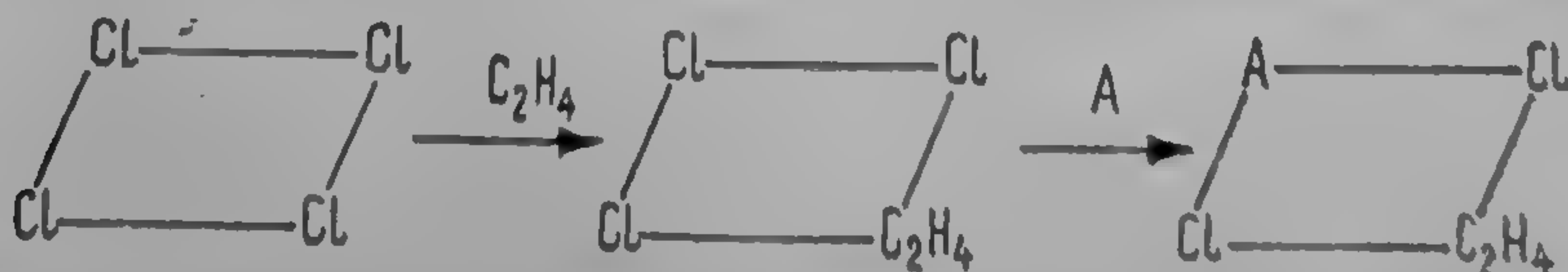
În același mod se poate explica formarea diaminei trans, prin scindarea tetraminelor după reacția:



Molecula de amoniac care va fi substituită în a doua etapă a reacției va fi fără îndoială aceea care se găsește în trans față de clor. Această comportare este determinată de același raport al trans-activităților celor doi liganzi $\text{Cl}^- > \text{NH}_3$, ceea ce face ca această moleculă de amoniac să fie mai labilă.

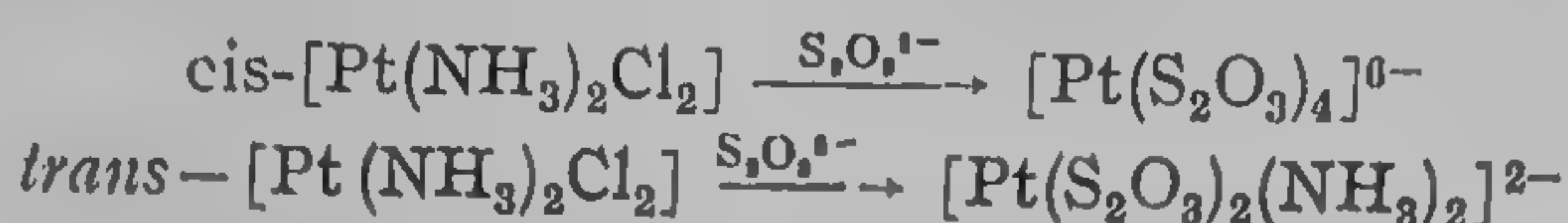
Desfășurarea „normală” a acestor reacții, adică formarea în primul caz a diaminelor cis și în al doilea a diaminelor trans, este determinată de raportul trans activităților celor doi liganzi, radical acid și amină, anume $\text{Cl}^- > \text{NH}_3$, sau în general $\text{X} > \text{A}$ (A = amină). Dacă însă raportul trans-activităților liganzilor este inversat, adică $\text{A} > \text{X}$, configurațiile combinațiilor obținute vor fi inversate, față de cele prevăzute pe baza regulilor indicate mai sus.

Gelman a stabilit că tratarea combinației $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ cu etilenă conduce la sarea lui Zeise $\text{K}[\text{PtC}_2\text{H}_4\text{Cl}_3]$, care tratată mai departe cu o amină conduce la *trans*- $[\text{PtC}_2\text{H}_4\text{ACl}_2]$. Desfășurarea acestei reacții se poate interpreta pe baza raportului trans-activităților liganzilor, care în acest caz este etilenă $> \text{Cl}^-$. Din această cauză, clorul cel mai labil va fi acela care se găsește în poziție trans față de etilenă, ceea ce explică obținerea modității trans:

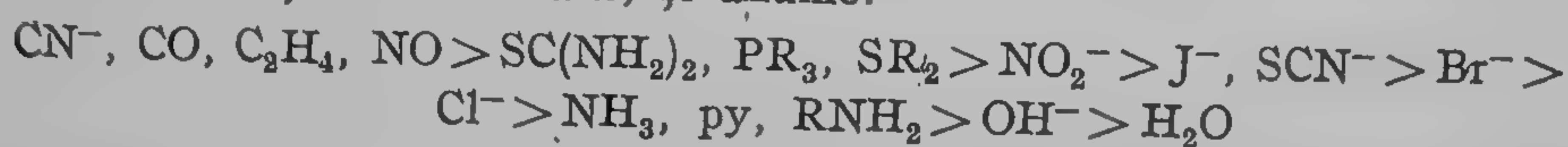


Reacțiile celor două modități *cis* și *trans*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2]$ cu tiourea pot fi interpretate în același mod, admitând că tiourea are un efect trans-puternic.

Rezultate asemănătoare celor obținute în reacția cu tiourea se obțin și în reacția acestor două modificări cu ionul tiosulfat, și anume:

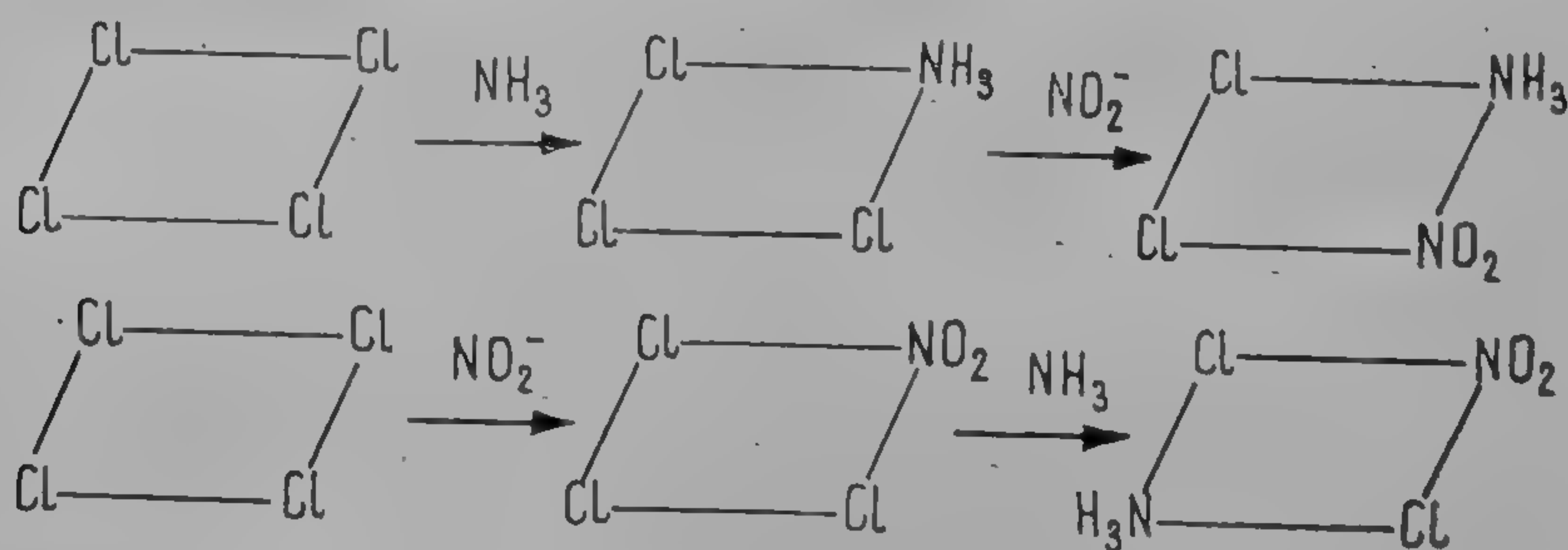


Rezultatele unor astfel de reacții — care au fost extinse asupra unui număr mare de sisteme — au permis o aranjare calitativă a liganzilor într-o serie a influenței lor în trans, și anume:



Pe baza poziției liganzilor în această serie a devenit posibilă obținerea unei combinații complexe cu configurație dată. Pe această cale, chimiștii școlii sovietice au reușit — după cum s-a arătat și cu alte ocazii (Izomeria geometrică) — să obțină pentru unele combinații complexe ale platinei bi- și tetravalente, cu liganzi diferiți, un număr mare uneori numărul maxim de izomeri geometrici.

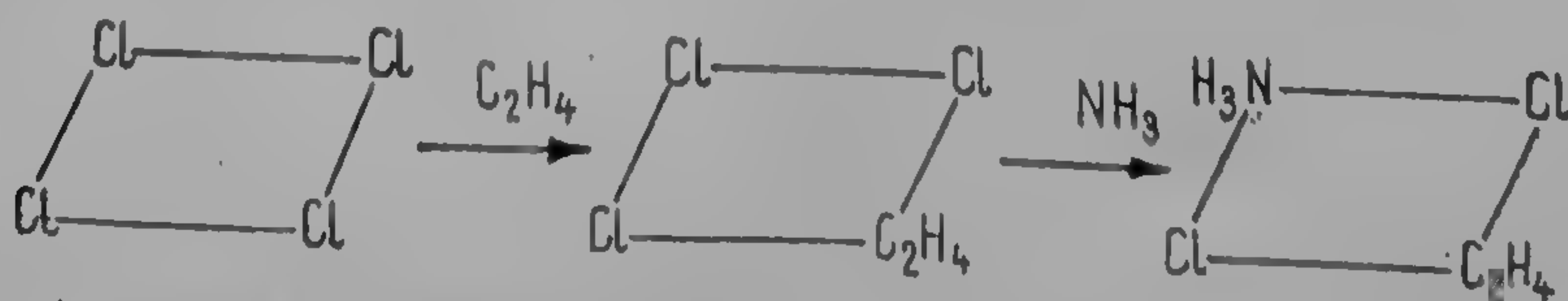
După cum au constatat I. I. Cerneaev și A. D. Gelman, în cele mai multe cazuri, obținerea unei anumite configurații, depinde de ordinea în care se introduc diferiții substituenți, în sfera de coordonare a unei combinații complexe. Astfel cei doi izomeri cis și trans ai combinației cu compoziția $[\text{PtCl}_2\text{NH}_3\text{NO}_2]$ se pot obține simplu prin reacțiile:



Desfășurarea ultimei reacții poate fi interpretată presupunând că raportul trans-activităților este $\text{NO}_2^- > \text{Cl}^-$.

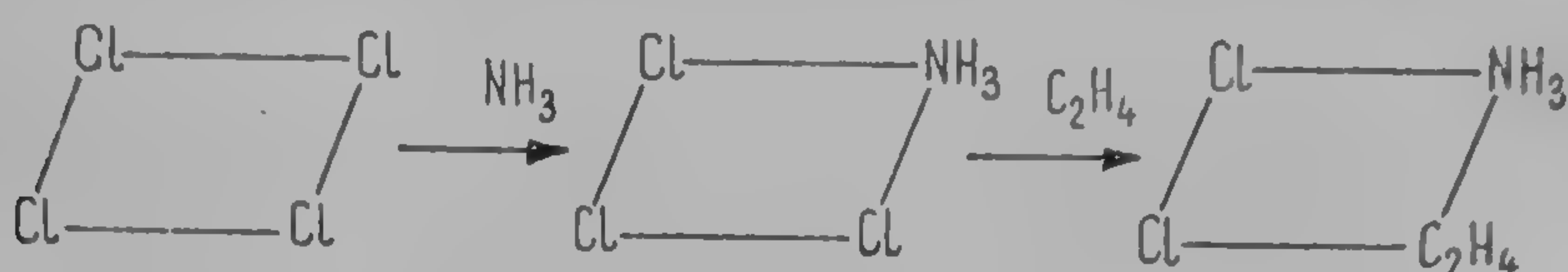
În mod asemănător pot fi obținute modificările cis și trans ale combinației cu compoziția $[\text{PtC}_2\text{H}_4\text{NH}_3\text{Cl}_2]$.

Obținerea izomerului trans, prin reacția:

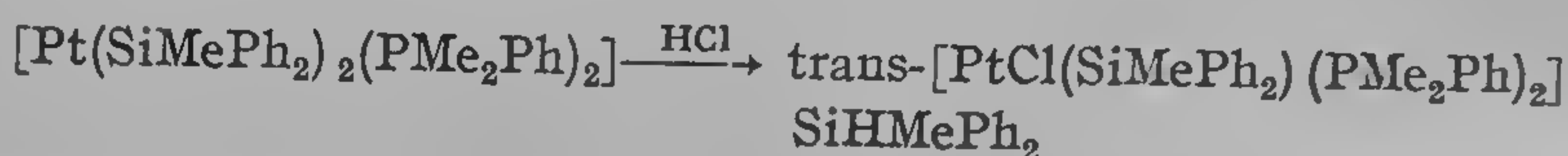


a fost indicată și interpretată mai sus.

Dacă se inversează ordinea de introducere a substituenților, se obține izomerul cu configurație cis conform reacțiilor:



Cercetările efectuate în ultima vreme au stabilit că siliciul este un atom donor cu un efect trans excepțional de mare. Combinația trans-[PtCl(SiMe₃)(PEt₃)₂] care a fost obținută numai recent [1] este nestabilă din punct de vedere hidrolitic, iar încercări de a obține combinația [Pt(SiMe₃)₂(PEt₃)₂] au rămas fără rezultat. Chatt și colaboratorii [2] au reușit să prepare derivatul aromatic analog, anume [Pt(SiMePh₂)₂(PMe₂Ph)₂], care este foarte stabil în aer și solvenți organici. În benzen această combinație reacționează cu acid clorhidric, pentru a da derivatul monosilil, conform reacției:



de asemenea stabil la aer.

Instabilitatea combinației [Pt(SiMe₃)₂(PEt₃)₂] și instabilitatea hidrolitică a combinației [PtCl(SiMe₃)(PEt₃)₂] a fost explicată prin faptul că liganzii silil-alifatici ar avea un efect trans inductiv mai mare decât cei aromatici.

b. DATE CINETICE

În scopul de a procura date cantitative asupra efectului trans al diverșilor liganzi, un număr mare de lucrări efectuate în ultima vreme a urmărit cinetica reacțiilor de substituție ale combinațiilor complexe ale platinei bivalente.

Primele studii cinetice asupra acestor sisteme sînt acelea efectuate de Grinberg și Nikolskaia [3] pentru determinarea vitezelor de schimb în sistemele [PtX₄]²⁻ - *X⁻, unde X = CN⁻, J⁻, Br⁻ și Cl⁻.

Datele obținute indicate în tabela de mai jos arată că viteza de schimb descrește în ordinea scăderii stabilității combinațiilor considerate.

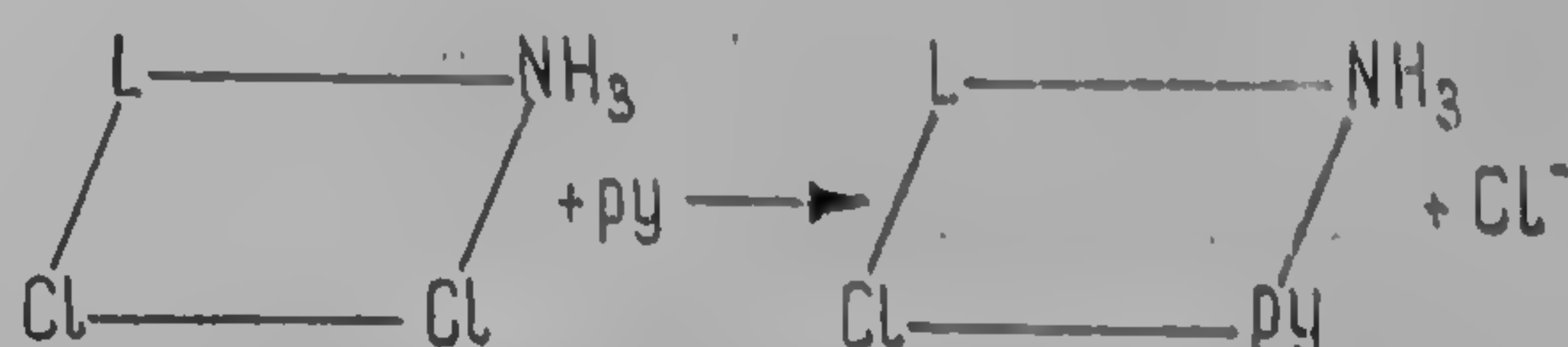
Tabela 20

Vitezele de schimb în sistemele [Pt X ₄] ²⁻ - *X ⁻		
X ⁻	t 1/2, min	K _{instab}
CN ⁻	1	10 ⁻³⁵
J ⁻	5	10 ⁻³⁶
Br ⁻	8	10 ⁻³¹
Cl ⁻	280	10 ⁻¹⁶

cu alte cuvinte combinația cea mai stabilă din punct de vedere termodinamic este cea mai labilă din punct de vedere cinetic. Grinberg a atribuit labilitatea mare a combinației $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ efectului trans mare al ionului CN^- , care procură astfel o cale de energie joasă pentru schimb. Este interesant de observat că ordinea descreșterii vitezei de schimb $\text{CN}^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ este în același timp ordinea descreșterii efectului trans al acestor liganzi.

Rezultate asemănătoare au fost obținute și pentru sistemele $[\text{Pt}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_4]^{2+}$ și $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5)_4]^{2+}$ și $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$. Pentru combinația conținând tiource, deși mult mai stabilă, schimbul are loc foarte repede, în timp ce pentru combinația cu etilamină, mai puțin stabilă schimbul este extrem de încet. Aceste rezultate pot fi interpretate pe baza efectului trans relativ al acestor liganzi, anume $\text{SC}(\text{NH}_2)_2 \gg \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$.

Primele date cinetice cantitative asupra reacțiilor de substituție în combinații complexe ale platinei bivalente sînt acelea care se referă la sistemul:

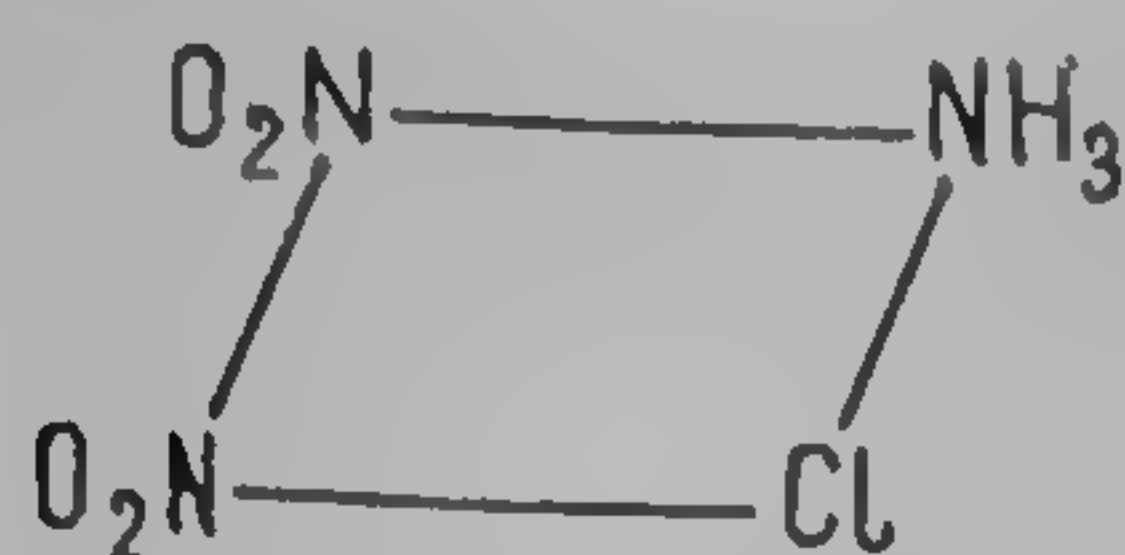


Constantele de viteză și energiile de activare pentru unele din sistemele cercetate, indicate în tabela de mai jos, arată în mod clar că natura liganzului trans față de grupa care pleacă are o influență considerabilă asupra vitezei de substituție. Ultimele două exemple arată de asemenea un efect mic atribuit liganzilor în poziție cis față de grupa care pleacă. Astfel $[\text{Pt py Cl}_3]^-$ reacționează ceva mai repede decât $[\text{Pt NH}_3 \text{Cl}_3]^-$, iar $[\text{Pt NH}_3 (\text{NO}_2)_2 \text{Cl}]^-$, ceva mai încet decât $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{NO}_2\text{Cl}_2]$. Menționînd acest lucru, Grinberg se referă la el ca la un efect cis.

Efectul trans asupra vitezelor reacției de substituție

Tabela 21

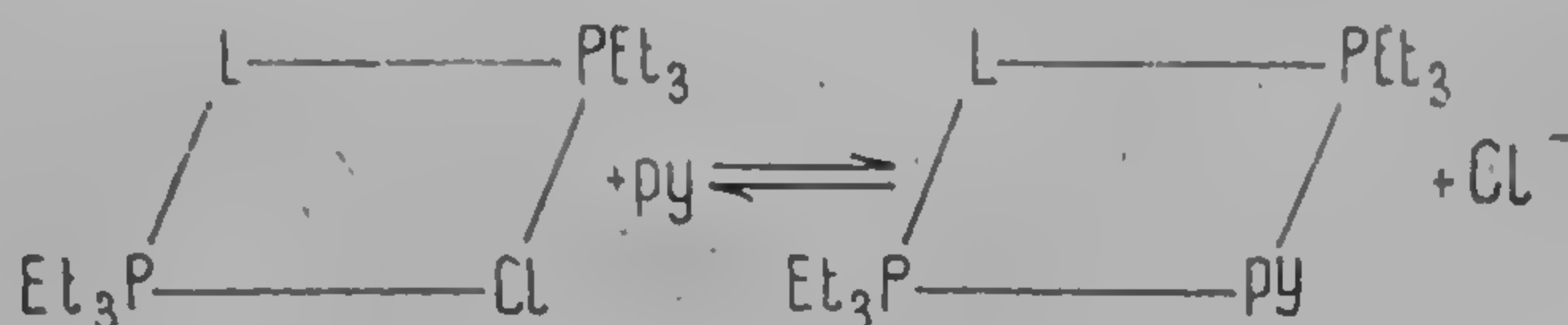
$\begin{array}{c} \text{L} \text{---} \text{NH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \text{---} \text{Cl} \end{array} \xrightarrow{25^\circ} \begin{array}{c} \text{L} \text{---} \text{NH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \text{---} \text{py} \end{array} + \text{Cl}^-$		
L,	$k \times 10^3$ $\text{s}^{-1}\text{mol}^{-1}$	E_a , kcal
Cl^-	6,3	19
Br^-	18	17
NO_2^-	56	11
C_2H_5	foarte repede	—
$\begin{array}{c} \text{Cl} \text{---} \text{py} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \text{---} \text{Cl} \end{array}$	8,5	19



52

12

În același scop al obținerii de date cantitative asupra capacității de labilizare trans a liganzilor a fost studiată, de asemenea, reacția:



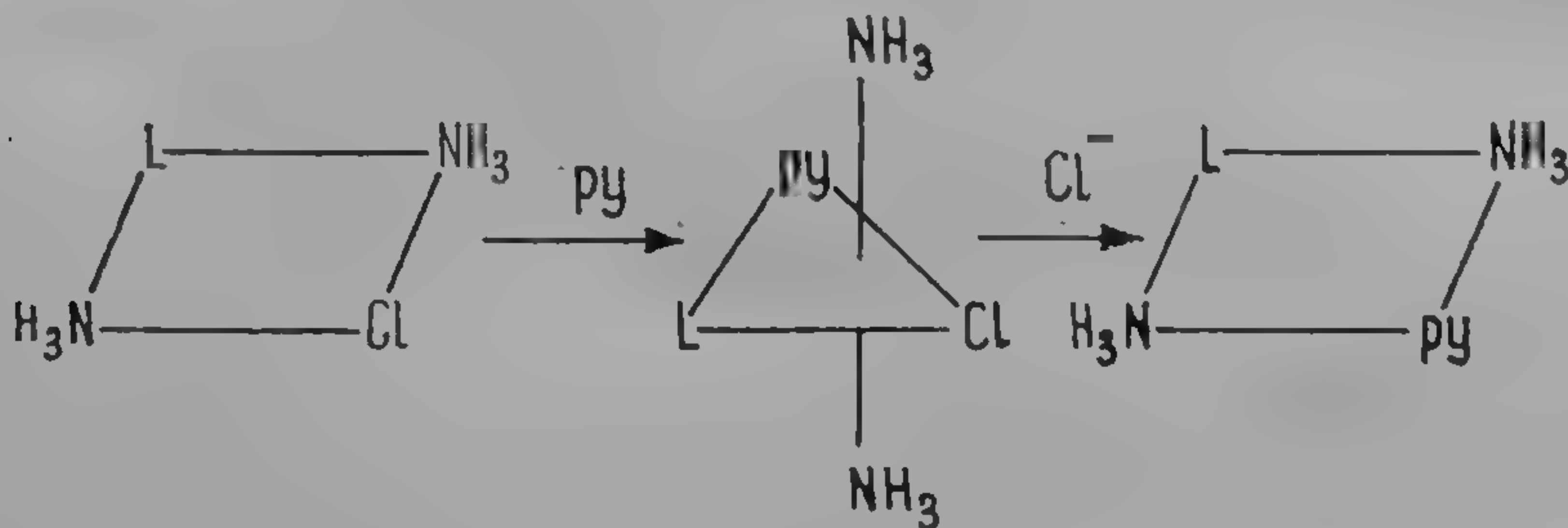
folosind măsurători de conductibilitate [4].

Rezultatele obținute arată că efectul liganzilor L asupra vitezei de reacție descrește în ordinea:



Variația observată în reactivitatea acestor combinații poate să fie atribuită fie unei descreșteri în tăria legăturii Pt—X, unde X reprezintă ligandul care este înlocuit, fie unei descreșteri în energia de activare pentru reacția respectivă.

Datele cinetice obținute pentru reacțiile de substituție ale combinațiilor complexe plan-pătrate ale platinei bivalente procură de asemenea o serie de dovezi, pe baza cărora se poate stabili mecanismul probabil pentru astfel de reacții, și anume:



c. STUDII DE RAZE X

Pentru aprecierea efectului exercitat de un ligand L, asupra ligandului X, situat în trans față de acesta, au fost folosite de asemenea măsurători de raze X. Folosirea unor astfel de determinări se bazează pe faptul că în ipoteza în care efectul trans al ligandului L, conduce la slăbirea legăturii Pt—X, atunci este de așteptat ca lungimea acestei legături să crească cu creșterea efectului trans al lui L. Doarece efectul trans este

în general mic, o apreciere pe această cale a mărimii acestuia necesită măsurători foarte precise ale lungimii legăturii Pt—X.

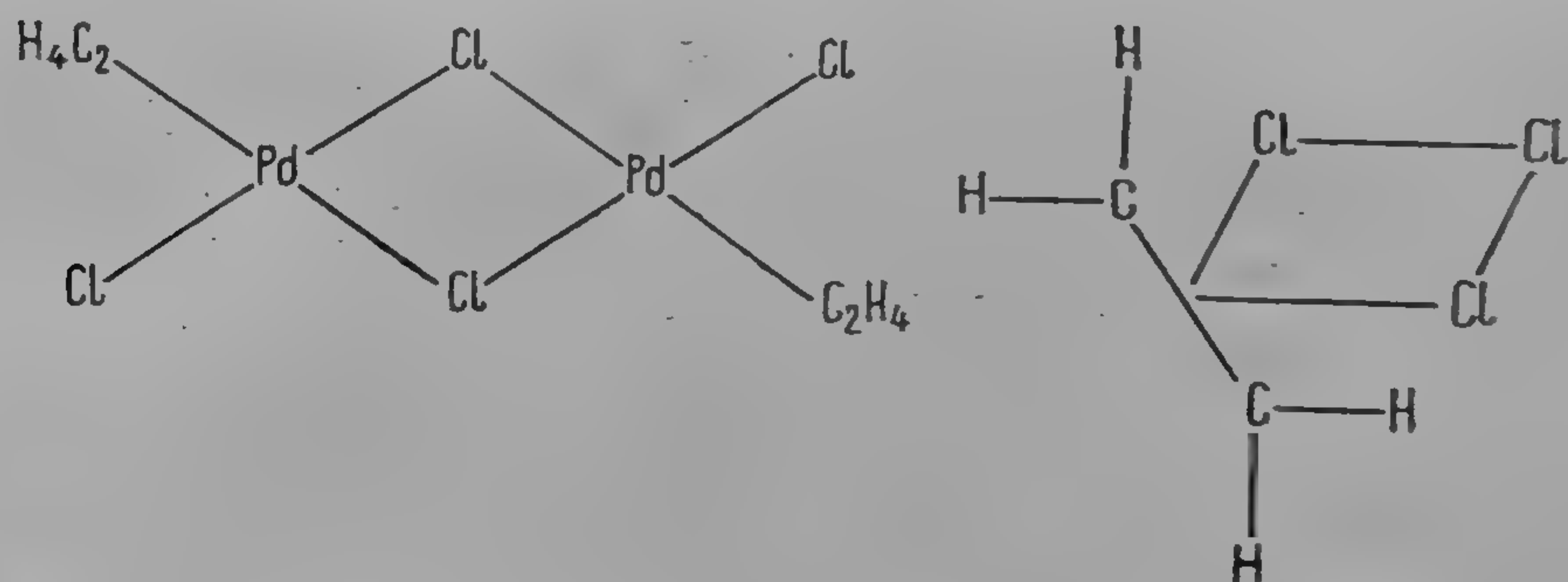
Datele obținute pe baza unor astfel de măsurători arată că, în general, lungimea legăturii Pt—X crește cu efectul trans al ligandului L.

Astfel, în combinația $K[Pt NH_3 Br_3]$ lungimea legăturii Pt—Br este diferită după cum bromul este situat în trans față de amoniac ($2,42 \text{ \AA}$) sau față de brom ($2,7 \text{ \AA}$). Prima valoare este aceea așteptată din suma razelor, a doua însă este mai mare.

Un efect asemănător a fost constatat în sarea lui Zeise $[Pt C_2H_4Cl_3]^-$, în care — după cum s-a stabilit cu ajutorul difracției de raze X — cei trei atomi de clor și centrul legăturii C—C ocupă cele patru poziții în jurul ionului metalic central într-o configurație plan-pătrată cei doi atomi de carbon, fiind dispuși simetric deasupra și dedesubtul acestui plan, după cum se indică și în figura de mai jos.

Datorită efectului trans mare al etilenei, clorul situat în trans față de această moleculă se găsește la o distanță mai mare de ionul metalic central decât ceilalți doi. Lungimea acestei legături, $2,42 \text{ \AA}$ este mai mare decât aceea așteptată din suma razelor.

În același mod în dimerul:



distanțele Pd—Cl în punte opuse legăturilor Pd-olefină sînt mai mari ($2,42 \text{ \AA}$) decât cele opuse legăturilor Pd—Cl, exterioare ($2,32 \text{ \AA}$). Deși aceste date arată în mod clar efectul olefinei asupra lungimii legăturii Pt—X nu s-a constatat un efect asemănător asupra legăturii Pt—N.

Măsurătorile efectuate asupra combinației $trans-[Pt(C_2H_4)NH(CH_3)_2Cl_2]$ au stabilit că lungimea legăturii Pt—N ($2,02 \text{ \AA}$) este normală, deși se știe că etilena are un efect trans puternic. Această comportare s-ar putea explica presupunînd că liganzii cu influență trans mare nu afectează legăturile σ , dar modifică legăturile π în sistemul respectiv.

Aceasta înseamnă că în sistemele în care legătura între ionul metalic central și ligandul situat în poziție trans are un oarecare caracter de legătură π , concurența pentru astfel de legături între acesta și etilenă-acceptor π puternic, va determina reducerea caracterului de dublă legătură și în consecință lungimea legăturii acestui ligand cu ionul metalic central.

Deoarece legăturile Pt—Cl și Pt—Br pot avea un anumit caracter de dublă legătură, lungirea care se observă la aceste legături, când ligandul în trans este etilena, se poate explica în modul indicat mai sus. Spre deosebire de acestea, legătura Pt—N, care nu poate avea caracter de dublă legătură, rămîne neschimbată sub influența trans a etilenei.

Lungimea legăturii Pt—Br, în combinația trans-[Pt(P(C₂H₅)₃)₂HBr], mult mai mare decît aceea așteptată din suma razelor atomice, a fost atribuită efectului trans mare al ionului H⁻.

d. SPECTRE IR

Un număr mare de cercetări, efectuate asupra combinațiilor complexe în scopul aprecierii interacției reciproce între liganzi, au urmărit să coreleze frecvențele vibrațiilor de valență metal-ligand cu efectul de labilizare în trans, al acestora. Frecvențele vibrațiilor de valență metal-atom donor par să dea o indicație bună asupra tăriei relative a legăturii metal-ligand într-o serie dată de combinații înrudite. Datorită acestui fapt spectroscopia IR s-a dovedit foarte indicată pentru a determina în ce măsură efectul trans al liganzilor poate fi atribuit slăbirii legăturii sau efectului de formare a legăturii π .

Rezultatele obținute au stabilit că frecvențele vibrațiilor de valență metal-atom donor sînt sensibile la natura celorlalți liganzi și în special a ligandului situat în poziție trans. Cu puține excepții, corelația stabilită arată că o creștere a efectului trans al unui ligand determină o descreștere a frecvenței vibrației de valență (respectiv a tăriei legăturii) pentru ligandul situat în poziție trans față de acesta.

Astfel, de exemplu, deplasările observate în frecvențele vibrațiilor de valență Pt—X pentru combinațiile de formă trans-[PtA₂LX] reflectă efectele relative ale diferiților liganzi L asupra tăriei legăturii Pt—X. Asemenea efecte au fost stabilite pentru frecvențele vibrației de valență Pt—H, Pt—C și Pt—Cl.

În spectrle IR ale combinațiilor complexe, conținînd ca ligand ionul H⁻, apar benzi puternice, ascuțite în regiunea 2 000 la 2 200 cm⁻¹, atribuite vibrației de valență $\nu_{\text{Pt-H}}$. Modificarea ligandului L, în seria de combinații trans-[PtA₂LH] determină deplasări ale acestei benzi, după cum indică datele din tabela de mai jos. Ordinea în care descrește frecvența $\nu_{\text{Pt-H}}$ și prin urmare tăria legăturii Pt—H în funcție de natura lui L, anume: NO₂⁻ > Cl⁻ > Br⁻ > J⁻ > NO₂⁻ > SCN⁻ > CN⁻, este în același timp ordinea efectului trans al liganzilor L, respectivi.

Aceste date sînt în concordanță cu ideea că efectul de labilizare al liganzilor L este atribuit slăbirii legăturii Pt—X, trans față de acesta.

Tabela 22

Frecvențele vibrației de valență $\nu_{\text{Pt-H}}$ în combinațiile trans-[PtA ₂ LH] (în cm ⁻¹)							
L	NO ₂ ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	J ⁻	NO ₂ ⁻	SCN ⁻	CN ⁻
A = P(C ₂ H ₅) ₃	2242	2183	2178	2156	2150	2112	2041
A = As(C ₂ H ₅) ₃	—	2174	2167	2139	—	2108	—

Rezultatele obținute din studiul spectrelor IR ale combinațiilor de forma $\text{trans-}[\text{PtA}_2\text{HX}]$ conduc de asemenea la concluzia că pentru unele din aceste combinații frecvențele vibrației de valență $\nu_{\text{Pt-H}}$ sînt afectate și de natura liganzilor situați în poziție cis (tabela 23).

Tabela 23

Frecvențele vibrației de valență $\nu_{\text{Pt-H}}$ în combinațiile $\text{trans-}(\text{Pt L}_2\text{XH})$ (în cm^{-1})						
L	PMe_3	PEt_3	PPr_3	PEt_2Ph	PEtPh_2	PPh_3
$\text{X}=\text{Cl}$	2182	2183	2183	2199	2210	2224
$\text{X}=\text{I}$	—	2156	—	2179	—	2190

Pe aceeași cale a fost apreciat efectul trans mare al siliciului în combinațiile de forma $\text{trans-}[\text{PtX}(\text{SiMePh}_2)\text{L}_2]$ (unde X este Cl^- sau Br^- , iar $\text{L}=\text{PMe}_2\text{Ph}$).

În tabela 24 sînt indicate valorile frecvențelor vibrațiilor de valență Pt-Cl , respectiv Pt-Br pentru aceste combinații ca și pentru combinația cu germaniu analogă $[\text{PtCl}(\text{GeMePh}_2)\text{L}_2]$:

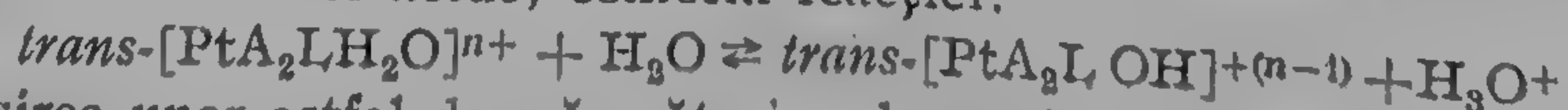
Tabela 24

Combinația	$\nu_{\text{Pt-X}} \text{ cm}^{-1}$
$\text{cis-}[\text{Pt Cl}_2 \text{L}_2]$	289,309
$\text{trans-}[\text{PtCl}(\text{SiMePh}_2)\text{L}_2]$	242
$\text{trans-}[\text{PtBr}(\text{SiMePh}_2)\text{L}_2]$	158
$\text{trans-}[\text{Pt H Cl L}_2]$	282
$\text{trans-}[\text{PtCl}(\text{GeMePh}_2)\text{L}_2]$	248

Valorile excepțional de mici observate pentru frecvențele $\nu_{\text{Pt-Cl}}$ și $\nu_{\text{Pt-Br}}$, în aceste combinații, arată că siliciul are cel mai mare efect trans de origine inductivă observat pînă acum, mult mai mare decît acel al ionilor CN^- , H^- sau al grupării metil. Datele indicate în tabela de mai sus, arată că germaniul pare să aibă un efect trans la fel de puternic.

e. TĂRIA ACIDĂ

Altă cale indirectă de a obține informații asupra modificărilor survenite în tăria legăturii Pt-X , în funcție de natura ligandului L, în combinații de forma $\text{trans-}[\text{PtA}_2\text{L}(\text{H}_2\text{O})^{n+}]$, este aceea care se referă la măsurători ale tăriei acide, conform reacției:



Polosirea unor astfel de măsurători se bazează pe următorul fapt: cu cît acidul este mai puternic cu atît legătura O-H va fi mai slabă și în consecință legătura Pt-O mai puternică.

Nu există studii sistematice în acest sens, datele disponibile fiind, în general, limitate.

Astfel, de exemplu, diferența observată în valorile pK_{a1} obținute pentru combinațiile *cis*- și *trans*- $[(Pt(NH_3)_2(H_2O)_2)]^{2+}$ (anume 5,6 pentru izomerul *cis* și 4,3 pentru izomerul *trans*) a fost interpretată în termenii efectelor *trans* relative ale celor doi liganzi, anume $NH_3 > H_2O$.

Acest raport al *trans*-activității liganzilor face ca legătura Pt—O să fie mai slabă în izomerul *cis*, unde molecula H_2O se găsește în *trans* față de NH_3 , decât în modificarea *trans*, unde molecula H_2O se găsește în *trans* față de H_2O .

Datorită acestui fapt, în combinațiile cu configurație *cis*, oxigenul este mai negativ, transferul de electroni de la oxigen la atomul metalic central este mai mic, astfel încât acesta are o tendință mai mică de a pierde un proton. Cu alte cuvinte, izomerul *cis* este un acid mai slab decât izomerul *trans*.

Datorită faptului că liganzii NH_3 și OH^- au efecte *trans* comparabile, valorile pK_{a2} pentru cei doi izomeri sînt aproximativ aceleași. Aceasta înseamnă că legăturile Pt—O, *trans* față de NH_3 sau OH^- , sînt de tărie asemănătoare.

Nu în toate cazurile însă este posibilă o interpretare așa de simplă a caracterului acid al unor astfel de combinații.

Momente de dipol. Valorile momentelor de dipol, obținute pentru seria de combinații *trans*- $[Pt Cl R (PEt_3)_2]$, pot da unele indicații asupra efectului *trans* exercitat de ligandul R. După cum indică datele prezentate în tabela de mai jos, momentele de dipol descresc în ordinea $R=H > Me > >fenil > Cl$, care este în același timp ordinea descreșterii efectului *trans*, stabilită pe baza datelor cinetice.

Tabela 25

Momentele de dipol ale combinațiilor *trans*- $[Pt Cl R (PEt_3)_2]$ (în benzen la 25°C)

R	$\mu(D)$	R	$\mu(D)$
H	4,2	<i>o</i> -tolil	2,35
metil	3,4		
fenil	2,6	<i>p</i> -clor fenil	1,1
mezitil	2,45	Cl	0,0

Aceste date indică un transfer mai mare de electroni de la H^- , CH_3^- și $C_6H_5^-$ către ionul metalic central, decât de la Cl^- la acesta. Probabil că în coordonata $H-Pt-Cl$, legătura Pt—Cl este chiar mai polară decât în coordonata $Cl-Pt-Cl$.

3. COMBINAȚII COMPLEXE OCTAEDRICE

Din cele discutate în paragrafele anterioare reiese că în combinațiile complexe plan-pătrate ale platinei bivalente ca și ale altor citorva metale, influența pe care unii liganzi o au asupra tăriei legăturii și labilității celorlalți liganzi poate fi interpretată în mod satisfăcător printr-un

efect trans. Spre deosebire de acestea se cunoaște relativ puțin despre astfel de influențe în combinațiile complexe octaedrice.

Numărul unor astfel de combinații în care a putut fi observat un efect trans evident, este destul de limitat. Această constatare însă nu trebuie să fie considerată independent de faptul că în combinațiile octaedrice poate fi anticipat un efect cis.

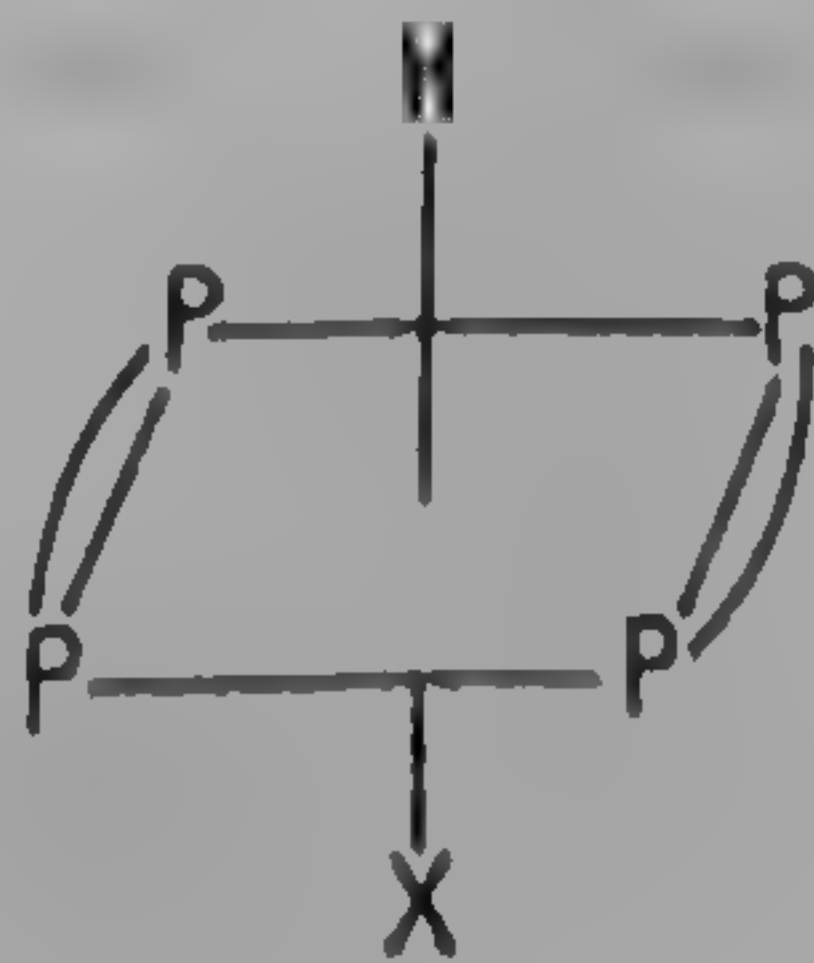
Primele sisteme, studiate din acest punct de vedere, sînt acelea ale cobaltului(III) și platinei(IV). Pentru combinațiile complexe ale cobaltului(III), s-a stabilit că liganzii din poziție cis afectează vitezele de reacție într-o măsură egală sau chiar mai mare decît liganzii din poziție trans. Studiile efectuate au arătat că în aceste sisteme se pot întîlni efecte trans asemănătoare celor observate în combinațiile complexe ale platinei(II) plan-pătrate numai în acele combinații în care liganzii nu sînt donori de electroni π — adică sînt fie acceptori π ca NO_2^- și SO_3^{2-} , fie liganzi care nu formează legături π , — ca NH_3 și H_2O . Pentru combinațiile conținînd liganzi care pot forma cu ionul central legături π donoare, se poate prevedea și experimental s-a constatat un efect cis.

Cele mai multe reacții de substituție ale combinațiilor complexe de platină(IV) care au fost studiate au loc probabil printr-un mecanism catalizat de platină bivalentă. Datorită acestui fapt deși s-a constatat o sensibilitate mare față de natura ligandului trans, seria efectului trans stabilită pentru astfel de sisteme este foarte diferită de aceea stabilită pentru combinațiile complexe ale platinei(II).

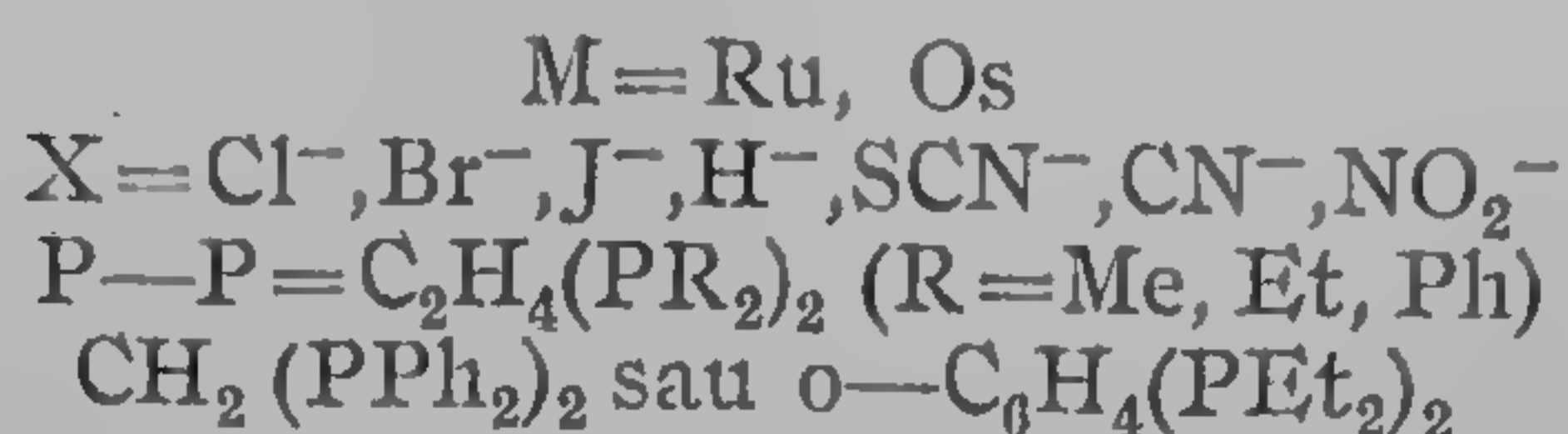
Cercetările efectuate în ultima vreme — în special studiul spectrelor IR — au stabilit existența unor interacții între liganzi — de tipul efectului trans — într-o serie de combinații complexe octaedrice ale unor metale platinice ca iridiu, ruteniu, rodiu.

În cele ce urmează vor fi descrise unele dintre aceste combinații, subliniind pe de o parte analogiile în ceea ce privește influența reciprocă între liganzi cu combinațiile complexe ale platinei bivalente, acolo unde acest lucru este posibil, iar pe de altă parte, aspectele specifice din acest punct de vedere ale combinațiilor octaedrice. Particularitățile efectului trans în combinațiile complexe octaedrice pot fi folosite pentru interpretarea mecanismului acestui efect.

Chatt și Hayter [5] au preparat o serie de combinații complexe cu formula generală trans- $[\text{MHX}(\text{difosfină})_2]$ reprezentate ca:



în care:



Studiind spectrele IR ale acestor combinații autorii au constatat că în *trans*- $[\text{MHX}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{PR}_2)_2)_2]$ ($M = \text{Os, Ru}$; $\text{R} = \text{Me, Et}$) frecvențele $\nu_{\text{M-H}}$ sînt sensibile la natura anionului X și pot fi corelate cu anumite date cinetice ca și în seria combinațiilor analoge ale platinei bivalente, de forma *trans*- $[\text{PtHX}(\text{PEt}_3)_2]$.

Ordinea în care variază această frecvență $\nu_{\text{M-H}}$ anume, $\text{J}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{SCN}^- > \text{NO}_2^- > \text{CN}^- > \text{H}^-$, este în mare parte analogă aceleia observată la combinațiile complexe ale platinei bivalente, de care diferă numai prin poziția halogenilor.

Aceste rezultate arată că între frecvența $\nu_{\text{M-H}}$, și efectul trans al liganzilor anionici X, ar putea să existe o relație de același fel, atît în combinațiile complexe octaedrice cît și în cele plan-pătrate.

Diferențele mici observate în seria trans-activității liganzilor sînt determinate probabil de diferențele în capacitatea metalelor respective de a forma legături π .

Ligandul neutru fosfina diterțiară influențează de asemenea frecvența vibrației de valență $\nu_{\text{M-H}}$.

În seria de combinații *trans*- $[\text{Ru H Cl}(\text{difosfină})_2]$ frecvența considerată variază, în funcție de natura acestui ligand de la 1978 la 1804 cm^{-1} , într-o ordine care pare să fie în mare aceea a descreșterii electronegativității și a capacității acestor liganzi de a forma duble legături.

Studiind combinațiile de forma $[\text{Ru NO}(\text{NH}_3)_4\text{X}]^{n+}$, Sinitsyn și Zvyagintsev [6] corelează frecvența vibrației de valență N—O cu influența directoare în trans a ligandului X, presupunînd că această frecvență este direct legată de tăria legăturii Ru—N. Cu alte cuvinte, autorii atribuie modificările observate în frecvența vibrației de valență N—O în funcție de natura ligandului, variației în tăria legăturii Ru—N.

Pentru a verifica valabilitatea acestei presupuneri Mercur și colaboratorii [7] determină frecvențele vibrațiilor de valență N—O și Ru—N pentru o serie de combinații de tipul indicat mai sus, în care liganzii X variază în mod sistematic.

În tabela de mai jos sînt trecute frecvențele respective pentru unele din aceste combinații:

Tabela 26

Efectul trans asupra frecvențelor nitrosil		
Combinația complexă	$\nu_{\text{Ru-NO}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{N-O}}, \text{cm}^{-1}$
$\text{K}_2[\text{RuNO}(\text{CN})_5]$	634	1 920
$[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}]\text{Cl}_2$	628	1 834
$[\text{Ru NO}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]\text{Cl}_2$	608	1 880
$[\text{Ru NO}(\text{NH}_3)_4\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}_2$	602	1 903
$[\text{Ru NO}(\text{NH}_3)_4\text{Br}]\text{Br}_2$	591	1 870
$[\text{Ru NO}(\text{NH}_3)_4]\text{J}_2$	572	1 862

Din valorile obținute pentru frecvența vibrației de valență Ru-NO se poate stabili următoarea ordine a influenței în trans a liganzilor:

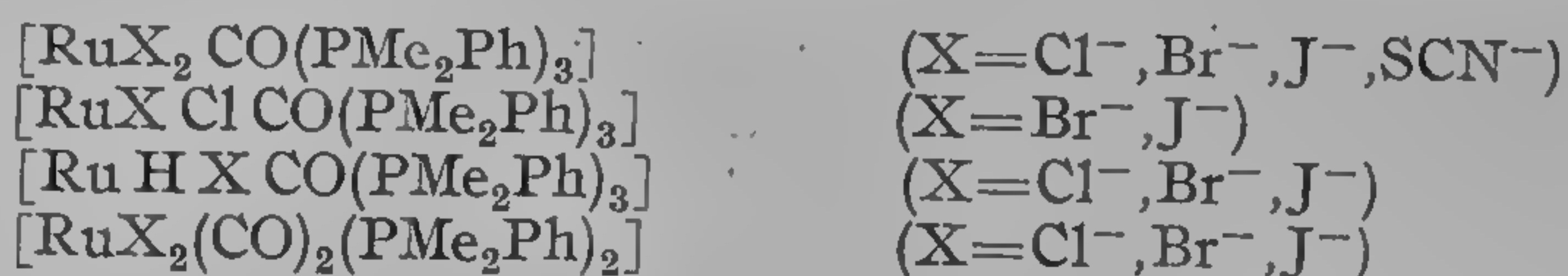


Cu excepția ionului CN^- această serie este foarte apropiată de aceea stabilită pentru combinațiile platinei bivalente. Poziția neobișnuită a ionului CN^- poate fi atribuită unei concurențe puternice între grupările NO și CN pentru formarea legăturii π ca și unei cuplări destul de puternice între vibrațiile de valență Ru-CN și Ru-NO. Pe de altă parte combinația conținând ioni CN, considerată, nu este complet comparabilă cu celelalte, datorită faptului că în această combinație liganzii din poziția cis nu sînt acciași.

S-a stabilit de asemenea că în combinațiile complexe ale ruteniului, gruparea nitrosil, NO, însăși, are un efect de labilizare foarte puternic asupra ligandului situat în poziție trans.

Studiind combinațiile care conțin ionii $[RuNOX_5]^{2-}$ (unde $X=Cl^-, Br^-, I^-$ sau CN^-) Doring [8] a stabilit că pentru ligandul situat în trans față de NO, vibrația de valență Ru-X apare la o frecvență cu $30-40\text{ cm}^{-1}$ mai jos decît pentru ligandul corespunzător situat în poziție cis. Acest lucru indică în același timp o contribuție importantă a unui mecanism de slăbire a legăturii sub influența exercitată de ligandul nitrosil.

Altă serie de combinații complexe octaedrice, studiate în scopul stabilirii influențelor reciproce între liganzi, sînt acelea ale ruteniului bivalent [9] care aparțin următoarelor tipuri:



Rezultatele obținute au stabilit că labilitatea clorului față de substituția cu brom sau iod depinde, în special, de natura ligandului situat în poziție trans. Astfel, clorul trans față de dimetilfenilfosfina este substituit mult mai ușor, decît cel situat în trans față de monoxidul de carbon sau alt atom de clor.

În această serie de combinații octaedrice se constată o comportare diferită a ligandului CO, din punct de vedere al acțiunii lui în trans, față de combinațiile platinei bivalente, unde atît pentru molecula CO cît și pentru fosfinele terțiare s-a constatat un efect trans puternic.

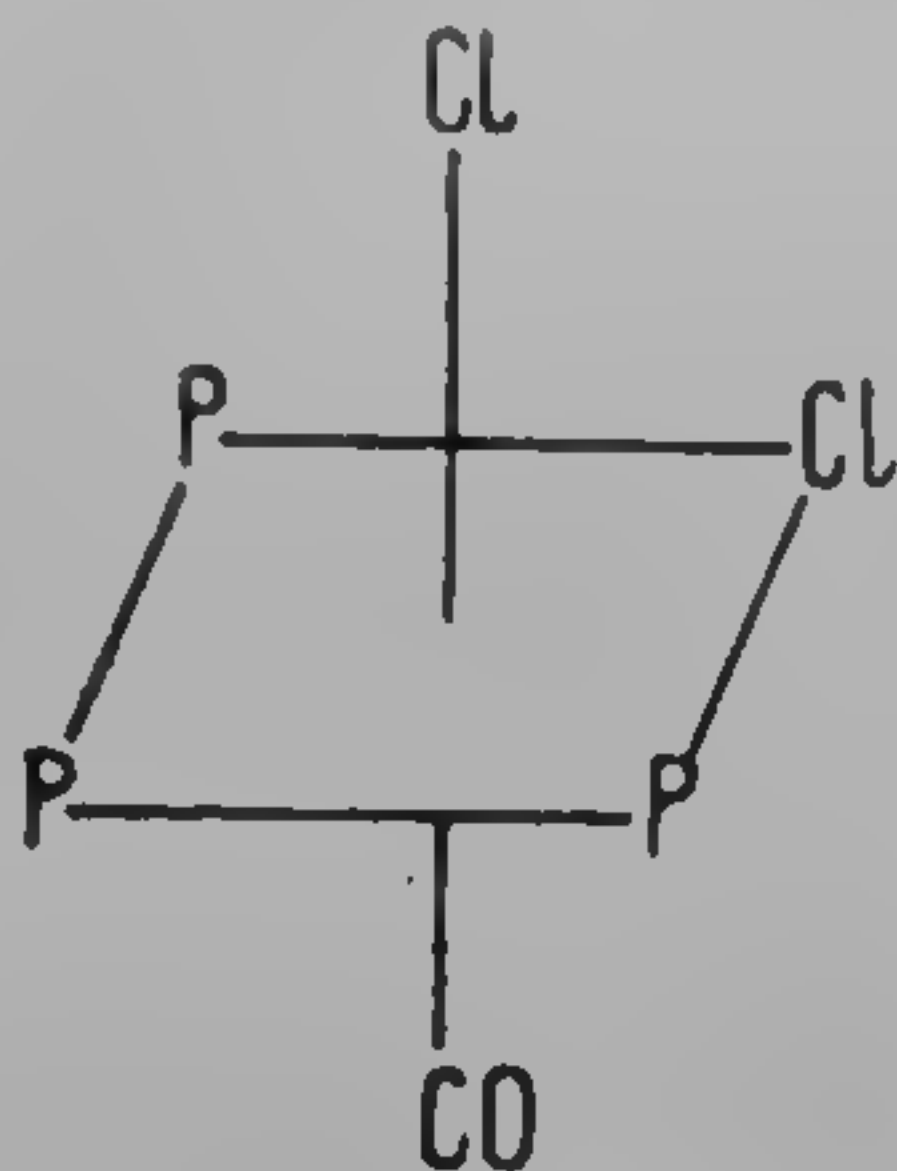
Așa cum se va arăta în cele ce urmează, teoria legăturii π a acestui efect explică influența trans mare a liganzilor care pot forma legături π , în combinațiile complexe ale platinei bivalente, prin deplasarea densității electronice de la orbitalele d neliente, ușurînd astfel substituția printr-un mecanism S_N .

Prezența într-o combinație complexă octaedrică, a doi liganzi asemănători din acest punct de vedere, va împiedica într-o mare măsură o reacție de substituție după un astfel de mecanism, ceea ce ar putea explica efectul trans scăzut al ligandului CO în aceste sisteme.

Pe de altă parte, fosfinele terțiare, care sînt donori σ mult mai buni, decît monoxidul de carbon, determină probabil, polarizări puternice în combinația respectivă.

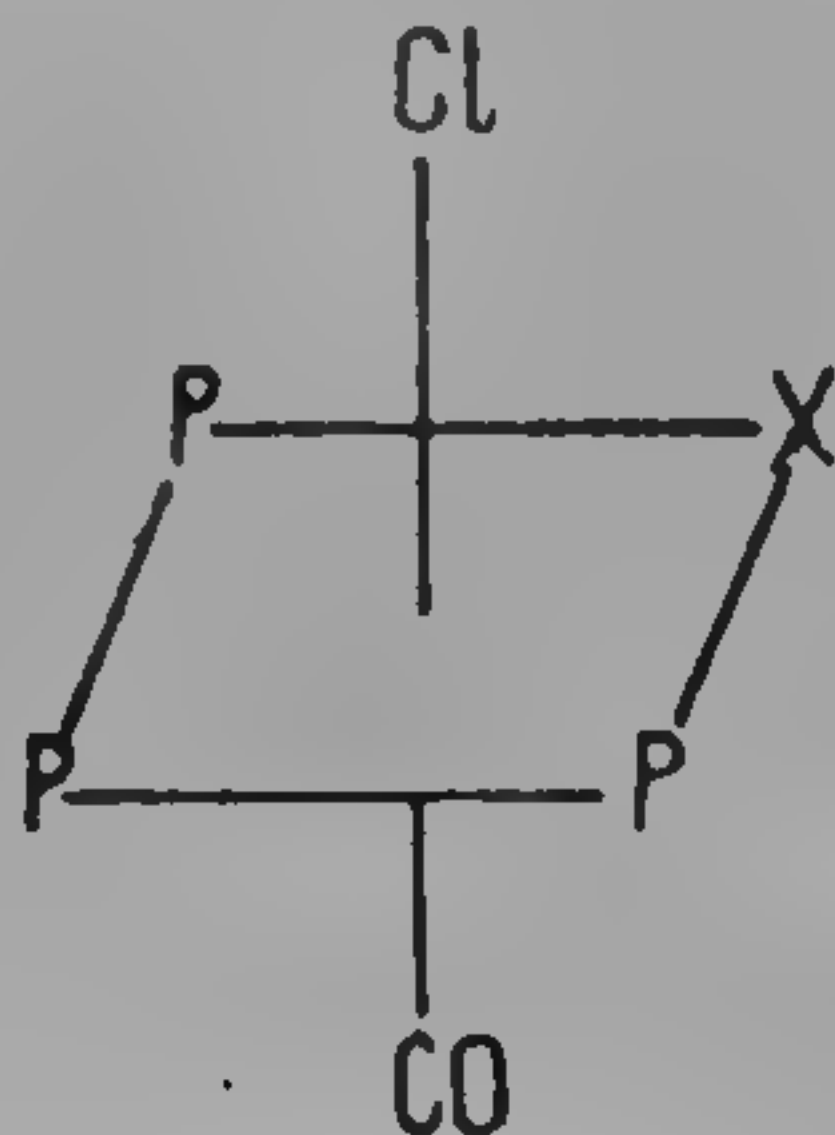
La rîndul lor aceste polarizări slăbesc într-o măsură mare legătură, $\text{Ru}-\text{X}$, pentru ligandul situat în poziție trans, ușurînd astfel substituția.

Această interpretare este analogă aceleia pe care o dă teoria lui Grinberg. Momentul de dipol mare (7,45 D) determinat pentru combinația $[\text{RuCl}_2\text{CO}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ cu configurația:



indică o deplasare puternică de electroni de-a lungul coordinatei $\text{P} \rightarrow \text{Ru} \rightarrow \text{Cl}$, proces în urma căruia clorul devine mult mai negativ și mult mai slab legat și în consecință mult mai probabil de a se desprinde ca ion clor.

În spectrul IR al acestei combinații se observă două benzi de absorbție foarte puternice la 288 și 229 cm^{-1} , atribuite frecvenței vibrației de valență $\nu_{\text{Ru}-\text{Cl}}$. În spectrul IR al combinațiilor de forma $[\text{RuClXCO}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ cu configurația:



se observă o singură bandă atribuită acestei vibrații, situată în funcție de natura ligandului X cis la 288, 283 și 294 cm^{-1} , pentru $\text{X}=\text{Br}^-$, J^- , NO_3^- .

O valoare așa de mică pentru frecvența vibrației de valență a unei legături clor-metal platinic, ca cea observată în prima combinație (229 cm^{-1}) arată că acest ligand — clorul trans la fosfină — este legat slab.

Valori neobișnuit de joase pentru frecvențele vibrației de valență $\text{Pt}-\text{Cl}$ au fost găsite de asemenea în combinații ale platinei bivalente, în care ligandul trans față de clor este o fosfină terțiară.

Studiind spectrele de absorbție în domeniul IR îndepărtat ale unor cloro-complecși de iridiu trivalent cu formula generală $[\text{IrXY}_3(\text{PR}_3)_3]$ (unde X, Y, sau ambii pot fi clor) Jenkins și Shaw [10] au constatat că frecvențele de valență $\text{Ir}-\text{Cl}$ sînt în mod considerabil sensibile la natura ligandului din poziție trans.

Rezultatele obținute arată că aceste frecvențe sînt un mijloc foarte prețios pentru atribuirea stereochemiei combinațiilor respective, ca și pentru compararea tăriei de legătură Ir—Cl (presupunînd că o descreștere în frecvența vibrațiilor de valență Ir—Cl corespunde la o descreștere a tăriei legăturii).

După valorile frecvențelor vibrației de valență Ir—Cl, combinațiile complexe studiate au fost grupate în trei categorii, care reflectă efectul ligandului situat în trans, și anume: a) o frecvență $\nu_{\text{Ir—Cl}}$ cuprinsă între 320 și 303 cm^{-1} corespunde combinațiilor în care clorul se găsește în trans față de clor; b) o frecvență cuprinsă între 278 și 262 cm^{-1} corespunde combinațiilor în care clorul este trans față de fosfină sau arsină terțiară, iar c) o frecvență cuprinsă între 249 și 246 cm^{-1} corespunde combinațiilor în care ligandul în trans este ionul de hidrogen.

Aceste valori arată că hidrogenul ca ligand în trans produce cea mai mare slăbire a legăturii Ir—Cl.

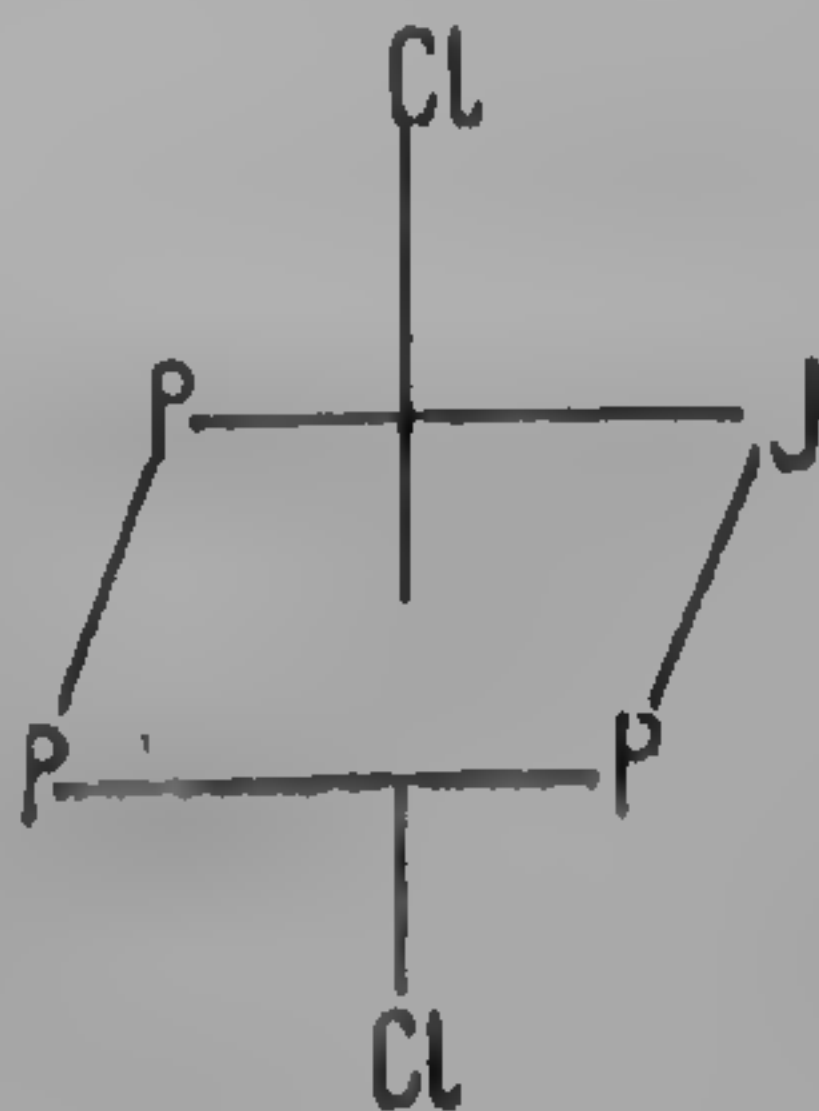
În seria combinațiilor complexe ale platinei bivalente, cea mai joasă frecvență a vibrației de valență Pt—Cl este de asemenea observată pentru sistemul în care ligandul trans este hidrogen. Ca și în cazul acestor combinații, comportarea observată la combinațiile octaedrice ale iridiului trivalent este atribuită unui mecanism inductiv de cedare de electroni prin ligandul hidrogen slab electronegativ. Datorită acestui fapt clorul în poziție trans la hidrogen poartă o sarcină negativă mai mare decît clorul în poziție trans la clor și în consecință legătura pe care aceasta o formează cu ionul metalic central este mai slabă și poate avea o lungime mai mare.

S-a constatat de asemenea, că labilitatea acestor combinații de iridiu, față de agenții chimici, crește cu descreșterea frecvenței de valență Ir—Cl. Astfel într-o combinație de forma $[\text{Ir H}_2 \text{Cl}((\text{PEt}_2 \text{Ph})_3)]$, clorul, care se găsește în poziție trans față de hidrogen este ușor înlocuit cu iod, în timp ce pentru înlocuirea cu iod a clorului situat în poziție trans față de alt clor, este necesară o temperatură înaltă și un timp de reacție foarte lung.

O relație asemănătoare între descreșterea frecvenței vibrației de valență Pt—Cl și labilitatea acestui ligand s-a observat și la combinațiile platinei bivalente de forma *trans*- $[\text{Pt H Cl}(\text{PEt}_3)_2]$.

Fosfinele și arsinele terțiare în poziție trans față de clor determină de asemenea valori mici pentru frecvențele vibrației de valență Ir—Cl și o labilitate mare a acestui ligand.

Astfel, de exemplu, înlocuirea unui ion de clor în combinația *trans*- $[\text{Ir Cl}_3(\text{PEt}_3)_3]$ cu iod, pentru a forma:



are loc foarte ușor. Pentru înlocuirea celorlalți doi ioni de clor însă sînt necesare condiții mult mai energice, temperatură mai ridicată, și un timp mai îndelungat de reacție.

Autorii consideră că mecanismul principal care determină slăbirea legăturii Ir—Cl în poziție trans față de astfel de liganzi, este cel pe baza căruia s-a explicat efectul trans mare al ligandului hidrogen, și anume un efect inductiv (fosforul are o electronegativitate asemănătoare hidrogenului). Măsurători de moment de dipol arată că în combinațiile *trans*-[IrCl₃(PR₃)₃] există o deplasare mare de electroni de la fosfor la clorul situat în poziție trans, ceea ce explică momentele de dipol mari (7,0 D) obținute pentru aceste combinații.

a. STUDII CINETICE

Pînă recent studiile asupra cineticii reacțiilor combinațiilor complexe octaedrice în scopul de a obține o măsură cantitativă a efectului trans al liganzilor în astfel de combinații au fost limitate la sistemele Co(III) și Pt(IV).

Din cauza complexității reacțiilor însă — rearanjări stereochemice în cazul combinațiilor de cobalt (III), caracterul catalitic al reacțiilor în cazul combinațiilor de platină (IV) — interpretarea riguroasă a datelor cinetice obținute pentru aceste sisteme a fost dificilă. Datorită acestui fapt, este în general, greu de stabilit pe cale cinetică un efect trans în aceste sisteme. Cu toate acestea pentru o serie de combinații ale rodiului trivalent de forma generală [Rh en₂XY]ⁿ⁺ s-a constatat că reacțiile se produc fără rearanjări stereochemice și fără efecte catalitice nedorite, ceea ce a permis efectuarea cu succes a unor studii cinetice asupra efectului trans în combinațiile complexe octaedrice.

Determinînd vitezele de substituție ale ligandului X în combinațiile de forma *trans*-[Rh en₂ L, X]⁺ (unde L și X sînt Cl⁻, Br⁻ sau J⁻), Bott și colaboratorii [11] au stabilit că acestea sînt independente de natura și concentrația substituentului, dar depind într-o măsură considerabilă de natura lui L.

În felul acesta din constantele relative de viteză pentru înlocuirea lui X, sau din entalpiile relative de activare, s-au putut aprecia efectele trans cinetice relative pentru o serie de liganzi L.

În general, constante de viteză mari și valori mici ale entalpiei corespund la efecte trans mari.

În seria de combinații considerate, s-a stabilit că pentru cazul în care X este Cl⁻ sau Br⁻ efectul trans al liganzilor L, apreciat din constantele de viteză sau entalpiile relative de activare, crește în ordinea Cl⁻ < Br⁻ < J⁻.

Aceasta este ordinea stabilită pe baza datelor cinetice sau a altor determinări atât pentru combinațiile complexe octaedrice cît și pentru cele plan-pătrate.

4. TEORIILE EFECTULUI TRANS

În funcție de mecanismul pe care se bazează, teoriile care încearcă să interpreteze efectul trans al liganzilor pot fi clasificate în două categorii. Prima cuprinde teoriile în care factorii electrostatici au rolul principal și în care sînt considerate modificările datorite polarizării liganzilor și legăturii covalente σ . În aceste cazuri accentul se pune pe slăbirea legăturii ligandului situat în trans.

În limitele acestei teorii, efectul trans este considerat mai ales ca un efect termodinamic. Cea de-a doua teorie consideră că factorul cel mai important este formarea legăturii π , adică polarizarea ionului metalic prin legătura π dativă. În aceste cazuri, accentul se pune pe stabilitatea crescută a stării de tranziție, în reacțiile de deplasare bimoleculare. De aceea, această teorie presupune că efectul trans poate fi controlat cinetic.

După cum se va arăta în cele ce urmează, această teorie se aplică numai la acea categorie de liganzi care pot forma legături π dative. Pentru combinațiile complexe conținînd astfel de liganzi teoria explică în mod satisfăcător ordinea generală a trans-activităților.

Cu alte cuvinte, liganzii care pot forma legături π , prin acceptare de electroni de la metal, determină viteze mari ale reacțiilor de substituție, prin stabilizarea stării de tranziție, în timp ce liganzii care nu formează legături π , activează poziția trans prin polarizare și legătură σ -covalentă. Hidrogenul, al cărui efect trans este promovat de un mecanism σ , pe de o parte și etilena, al cărei efect trans este promovat de un mecanism π , pe de altă parte, sînt liganzi cu efect trans mare, reprezentanți tipici ai celor două mecanisme propuse pentru explicarea acestui efect.

Există fără îndoială și liganzi al căror efect trans poate fi atribuit într-o măsură mai mare sau mai mică ambelor efecte (cum este cazul ionului J^-); combinarea celor două efecte electronice poate să aibă ca rezultat un efect trans puternic pentru ligandul considerat.

În cele ce urmează vor fi prezentate teoriile efectului trans, în ordinea în care acestea au fost aplicate la interpretarea datelor respective, și anume teoria polarizării, teoria legăturii π și efectul trans σ — care reprezintă de fapt o generalizare a primei teorii.

a. TEORIA POLARIZĂRII

Grinberg a explicat efectul trans al liganzilor pe baza polarizabilității acestora.

Dacă un ion metalic central este înconjurat de patru liganzi identici, dipolii induși de aceștia în ionul central se compensează doi cîte doi, și în consecință dipolul rezultat este zero.

Dacă însă unul dintre liganzi induce un dipol mai puternic, dipolii induși nu se mai compensează, rezultatul fiind un dipol în ionul central. În aceste

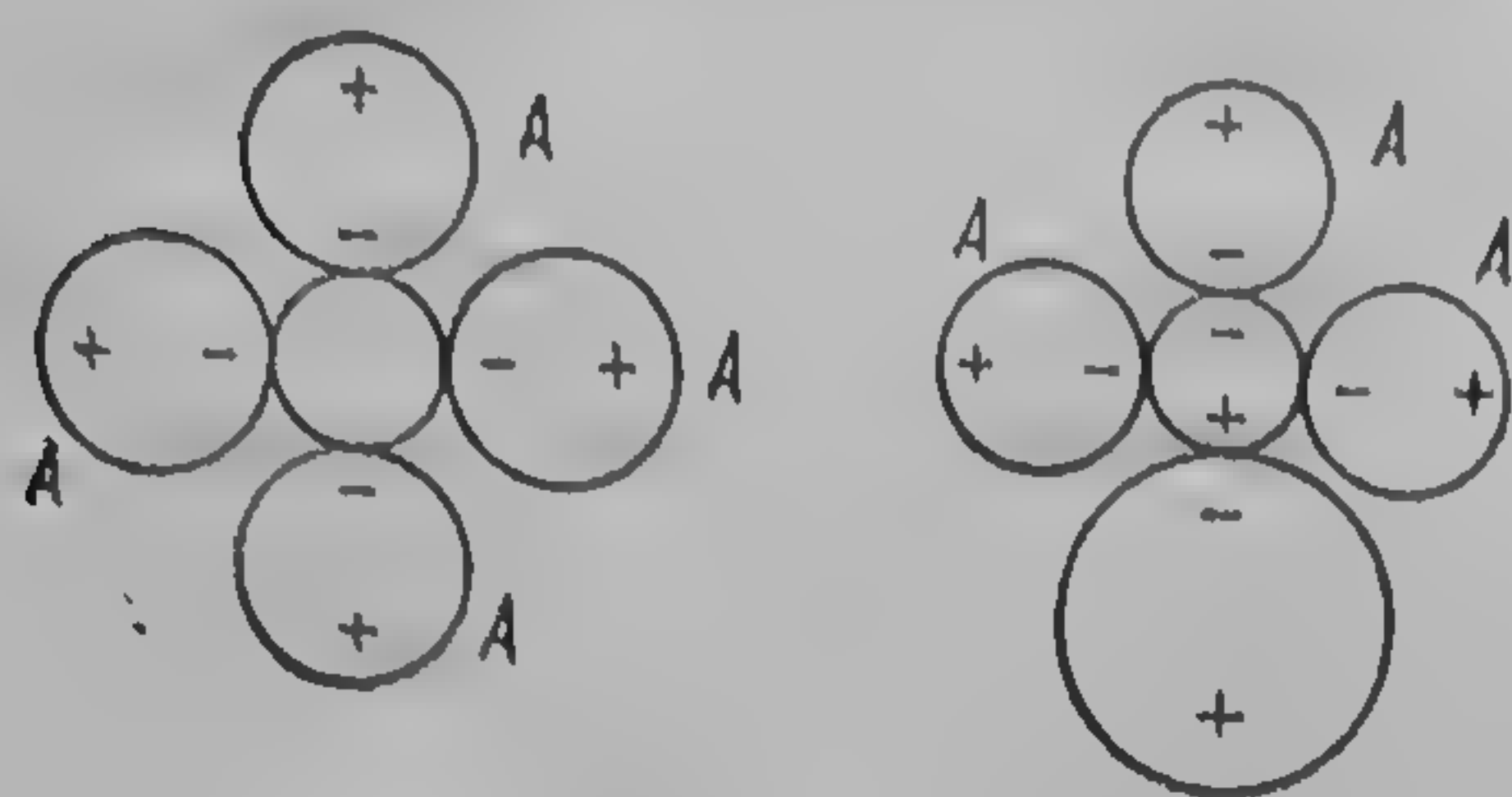


Fig. 34. Reprezentarea schematică a efectului trans, după teoria polarizării:

(a) Distribuția simetrică a sarcinilor în sistemul PtA_4 . (b) Distribuția asimetrică a sarcinilor în sistemul PtA_3L , determinată de ligandul L.

condiții, atomul central este polarizat în așa fel încît e mai puțin pozitiv, în direcția opusă față de acest ligand, decît în direcția cis.

Datorită acestui fapt legătura între ionul central și ligandul A situat în trans față de ligandul L, va fi mai slabă decît legăturile între ionul central și liganzii A situați în cis față de acesta, și anume cu atît mai slabă cu cît activitatea în trans a ligandului L este mai mare.

În figura de mai sus (fig. 34) se dă o reprezentare schematică a acestei interpretări.

Gruparea trans, față de ligandul L, care este adiacentă la capătul negativ al dipolului indus în ionul metalic central, este astfel labilizată. Aceasta înseamnă că atracția ligandului respectiv de către ionul central este micșorată, legătura devine mai lungă și prin urmare mai slabă — astfel încît eliminarea în trans poate să aibă loc ușor.

Teoria polarizării prevede o contribuție importantă a unui astfel de mecanism, numai dacă ionul metalic central însuși este ușor polarizabil.

Deși în unele cazuri pare să fie o corelație destul de bună între polarizabilitatea unui ligand și efectul trans al acestuia, se constată, cu toate acestea că există și cazuri în care paralelismul prevăzut de această teorie între cele două proprietăți, nu este respectat. Astfel de neconcordanțe se observă, de exemplu, la liganzi ca NO_2^- , CN^- sau molecule nesaturate. Asemenea date arată că interacțiunile între liganzi nu pot fi controlate, în toate sistemele, numai de factori electrostatici.

Pe baza unor studii experimentale interesante, Cerneaev și Gellman au observat că liganzii care au un efect trans mare — o serie de molecule nesaturate ca hidrocarburi etilenice, CO, NO — formează de asemenea legăturile cele mai covalente cu ionul metalic central.

Pe baza unor astfel de observații, ei presupun că efectul trans al unui ligand va fi cu atît mai mare cu cît legătura acestuia cu ionul metalic central va fi mai covalentă. Acești liganzi se caracterizează prin electronegativități mici și printr-o tendință pronunțată de a transfera electroni spre ionul metalic central. Caracterul covalent al legăturii metal-ligand,

drept criteriu pentru aprecierea mărimii efectului trans al diferiților liganzi nu a putut fi însă aplicat pe scară mare.

Comparând liganzi cu efect trans mare, Grinberg a constatat ca o caracteristică generală a acestora, prezența proprietăților reducătoare.

Reducerea sarcinii pozitive la ionul central ar conduce în mod sigur la o slăbire a legăturilor cu ceilalți liganzi. Din acest punct de vedere se consideră că efectul trans al unui ligand este cu atât mai mare cu cât, în condiții practice identice, proprietățile sale reducătoare sînt mai puternice.

Aceste reprezentări ale efectului trans se reduc în cele din urmă la faptul că grupările legate mai puternic covalent provoacă micșorarea gradului de caracter covalent — sau ceea ce este același lucru —, mărirea polarității legăturii pentru ligandul opus.

Criteriul caracterului covalent al legăturii apare și în interpretarea dată acestui fenomen de I. K. Sîrkin.

Conform acestei interpretări, labilizarea legăturii dintre atomul central și ligandul în trans față de gruparea trans-activă este provocată de fapt de o întărire a legăturii între atomul central și liganzii în cis.

b. TEORIA LEGĂTURII π

Deoarece mulți liganzi, puternic transactivi, cum sînt C_2H_4 , PR_3 , CO etc. se caracterizează prin proprietatea de a forma legături π , s-a considerat că formarea unor astfel de legături trebuie să aibă un rol important în determinarea efectului trans al liganzilor.

Astfel independent, Chatt și colaboratorii [12] și Orgel [13] au propus o interpretare a efectului trans al liganzilor pe baza formării legăturii π .

În această interpretare se pornește de la ideea ca în combinațiile complexe plan-pătrate, mecanismul probabil după care au loc reacțiile de substituție, este un mecanism de tipul S_N2 .

Aceasta conduce la concluzia că în astfel de sisteme substituția ligandului situat în trans față de un ligand trans activ poate să apară nu ca o consecință a slăbirii legăturii metal-ligand, ci ca o consecință a scăderii energiei stării intermediare a „complexului activat” cu număr de coordinație cinci.

Dacă într-o combinație complexă plan-pătrată, unul dintre liganzi are o orbitală liberă, capabilă de a forma cu ionul metalic central legături π , poziția trans față de acesta va fi influențată în mod considerabil.

Pentru ilustrarea acestui efect se folosește reprezentarea schematică indicată în figura 35 care reprezintă o secțiune de-a lungul coordonatei $L-Pt-X$ perpendiculară pe planul (xy) al unei combinații plan-pătrate, în care ligandul L poate forma legături π . Formarea unei astfel de legături determină deplasarea densității electronice în orbitala d_{xz} în direcția ligandului L . În felul acesta, în direcția opusă acestui ligand, în vecinătatea lui X , se realizează o reducere a densității electronice. Datorită acestui fapt, direcția

tatea electronică în orbitala d_{yz} să fie puțin deplasată în direcția ligandului L , (fig. 36, a). Din această cauză în direcția opusă ligandului L , adică în direcția ligandului A , gruparea care se apropie va găsi cele mai favorabile condiții.

Într-adevăr norul electronic ușor deplasat înspre L , se va deplasa încă mai mult sub influența acestui ligand, deplasare posibilă datorită faptului că ligandul din poziția trans are cea mai mare trans activitate dintre liganzii prezenți în combinația considerată, adică este cel mai puternic acceptor π .

În direcția nici unui alt ligand, gruparea care intră nu va găsi aceste condiții favorabile.

Dacă se compară acest caz cu cel considerat anterior în care ligandul se caracteriza printr-o capacitate π -acceptoare puternică, se constată următoarele; în acest ultim caz norul electronic este practic total deplasat în direcția ligandului trans activ, încă înainte de apropierea grupei care intră, în timp ce în cazul unui ligand cu trans activitate mică, deplasarea densității electronice are loc în special, în urma interacției cu această grupă.

c. EFECTUL TRANS σ

Vitezele de substituție observate pentru combinațiile *trans*- $[\text{PtCl R}(\text{PEt}_3)_2]$ în care $\text{R}=\text{H}$, Me , Ph , ca și pentru alte combinații conținând astfel de liganzi, indică un efect trans mare al acestora.

Pe de altă parte, datele cinetice obținute pentru combinațiile *cis*- $[\text{PtClR}(\text{PEt}_3)_2]$ arată că reactivitatea lor, variază foarte puțin cu natura lui R . Acest lucru indică în mod clar natura direcțională a influenței exercitate de liganzi ca H , Me , Ph , influență care trebuie să se manifeste aproape în întregime prin inducție.

Atribuirea — pe baza unor astfel de date experimentale — a unui efect trans foarte mare pentru liganzi ca H^- și alchil a condus la concluzia că pe lângă interacția π , în promovarea acestui efect, o contribuție importantă au și interacțiile electronice σ .

Deoarece în cazul liganzilor de tipul celor menționați mai sus contribuția legăturii π este neînsemnată, pentru explicarea efectului lor trans mare s-a recurs la legătură covalentă puternică sau polarizare puternică. Transferul de electroni de la acești liganzi la atomul central va avea ca efect labilizarea ligandului situat în trans.

Originea electrostatică a acestui efect reiese de altfel și din descreșterea observată în momentele de dipol în seria de combinații considerată mai sus (de la $\text{R}=\text{H}$ (4,2 D) la $\text{R}=\text{Cl}$ (0,0 D)).

Pe de altă parte, un transfer de sarcină de-a lungul coordonatei $\text{H}-\text{Pt}-\text{X}$, ar fi de așteptat să conducă la o lungime mai mare pentru legătura metal-ligand trans. Aceste prevederi au fost confirmate experimental. După cum s-a menționat mai sus, în combinația *trans*- $[\text{Pt H Br}(\text{PEt}_3)_2]$, lungimea legăturii $\text{Pt}-\text{Br}$ este mai mare decât suma razelor.

Un efect asemănător reiese și din diferența constatată între lungimea legăturii Pt-Cl în combinațiile *trans*-[PtCl₂(PEt₃)₂] (2,32 Å) și *trans*-[Pt H Cl(PEt₂Ph)₂] (2,42 Å).

Este interesant de menționat că în ultima combinație lungimea legăturii Pt-Cl este aceeași ca și în combinația *cis*-[Pt Cl₂(PEt₃)₂].

Deoarece nici legătura Pt-H, nici legătura Pt-Cl nu au o componentă π importantă, efectul *trans* mare al hidrogenului -- mai mare decât acela al clorului -- trebuie să rezulte dintr-un efect σ , adică dintr-un efect inductiv, care pare să fie puternic orientat către poziția *trans*.

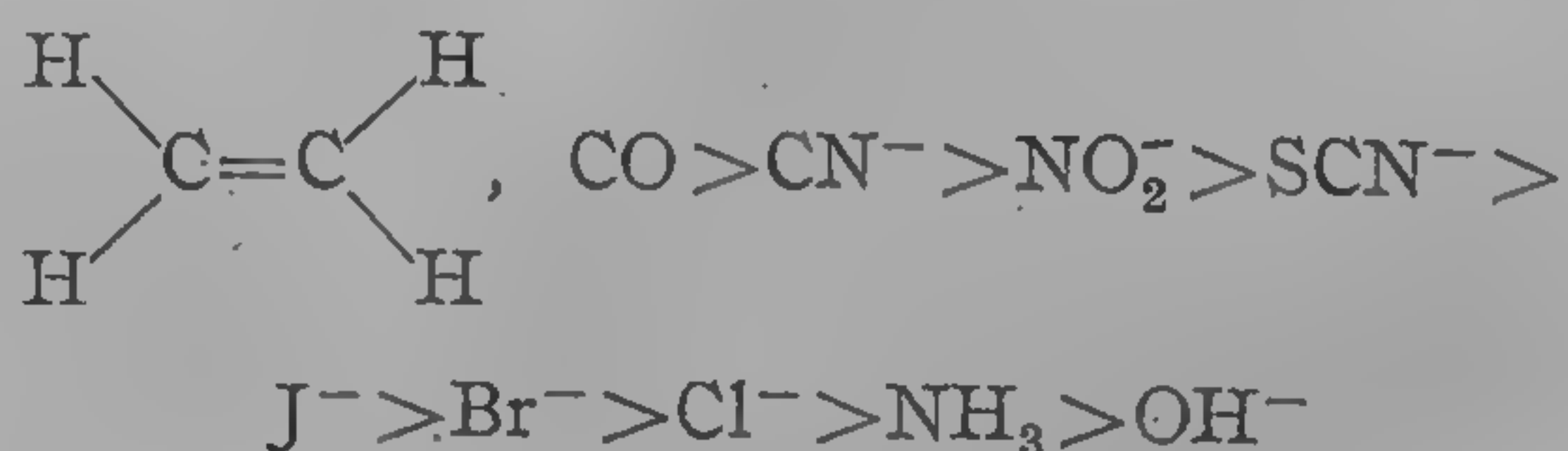
Pe baza integralelor de acoperire metal-ligand calculate, Langfort și Gray [14] au sugerat că efectele σ ale fosfinelor și hidrogenului sunt determinate de acoperirea lor mare cu orbitala 6 $p\sigma$ a platinei.

Această acoperire reduce disponibilitatea orbitalei 6 $p\sigma$ pentru ligandul situat în *trans*, și în consență conduce la slăbirea legăturii acestuia cu ionul metalic central.

Rezultatele unor astfel de calcule, arată că orbitalele de valență disponibile ale liganzilor H⁻, PR₃ și Me⁻ realizează acoperiri neobișnuit de mari cu o orbitală 6 $p\sigma$ a platinei. Datorită acestui fapt autorii consideră că acești liganzi au efecte *trans* mari și că efectele *trans* mari ale unor liganzi ca SCN⁻ și J⁻ pot fi atribuite de asemenea unor contribuții importante ale efectului σ . După efectele lor σ relative, liganzi pot fi aranjați în următoarea serie:

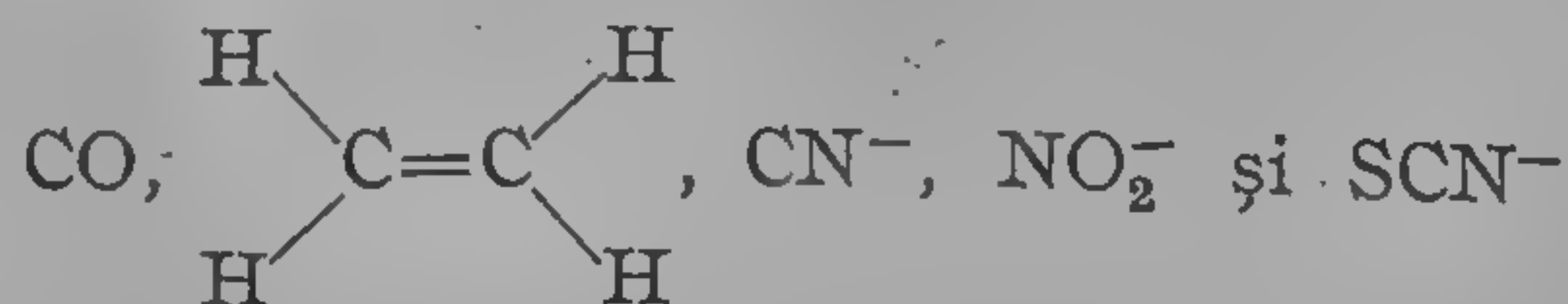


iar după efectele lor π ordinea este:



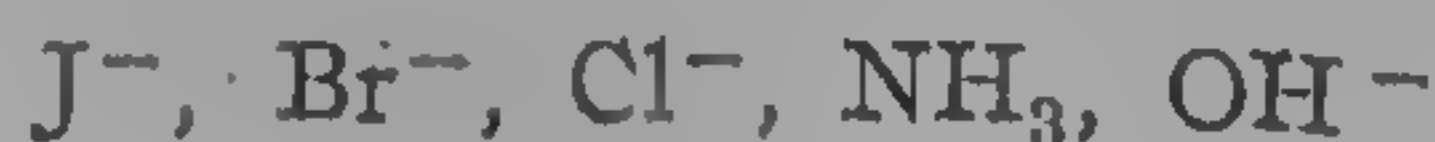
Pozițiile relative ale liganzilor în prima serie sunt apreciate din valorile integralelor de acoperire $S(6p\sigma, np\sigma)$ între o orbitală 6 $p\sigma$ a platinei și orbitalele de valență $p\sigma$ ale ligandului.

În a doua serie, liganzii:



au orbitale moleculare π^* libere suficient de stabile. Pozițiile relative ale acestor liganzi în seria indicată mai sus, au fost apreciate din valorile integralelor de acoperire $S(5d\pi, \pi^*)$.

Pentru liganzii:



orbitalele π disponibile cele mai joase sînt considerabil mai puțin stabile decît acelea ale liganzilor din prima grupă. Din această cauză, liganzii respectivi sînt caracterizați printr-un efect trans π mai mic. Ordinea indicată pentru descreșterea efectului trans π în această grupă este ordinea apreciată pentru descreșterea stabilității orbitalei π disponibile cea mai joasă a liganzilor considerați.

Pidcock și colaboratorii [15] consideră că efectul σ trebuie să rezulte dintr-o rehibridizare a orbitalelor σ ale platinei, ca urmare a unei schimbări în orbitalele liganzilor, folosite pentru legătura σ .

Astfel de schimbări în hibridizarea orbitalelor atomului central au fost studiate teoretic de Raudic [16] pentru molecule plan-pătrate de simetrie D_{4h} și au fost discutate de Bent [17] în legătură cu efectele inductive în chimia carbonului. Deși aceste rezultate sînt concordante cu punctul de vedere al lui Langford și Gray, autorii menționați examinează mai în detaliu mecanismul efectului σ .

Pentru explicarea mărimilor caracteristice ale izomerilor *cis*- și *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{PR}_3)_2]$, indicate în tabela de mai jos:

Tabela 27

Unele constante ale izomerilor *cis*- și *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{PR}_3)_2]$

Mărimea	Izomer -cis	Izomer-trans
$J(\text{Pt}-\text{P})$	3508 c/s	2380 c/s
$l(\text{Pt}-\text{P})$	$2,25 \pm 0,006 \text{ \AA}^\circ$	$2,31 \pm 0,006 \text{ \AA}^\circ$
$\nu(\text{Pt}-\text{P})$	442 cm^{-1}	419 cm^{-1}
	427 cm^{-1}	
$l(\text{Pt}-\text{Cl})$	$2,42 \text{ \AA} \pm 0,006 \text{ \AA}^\circ$	$2,32 \pm 0,006 \text{ \AA}^\circ$
$\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$	303 cm^{-1}	339 cm^{-1}
	281 cm^{-1}	

autorii consideră că este necesar să se postuleze un efect inductiv orientat.

Astfel, independent de originea diferenței în tăria legăturilor Pt-P în combinațiile *cis*- și *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{PR}_3)_2]$, diferența observată în lungimile legăturii Pt-Cl pentru combinațiile considerate este aproape sigur datorită unui efect σ (componenta π a legăturii Pt-Cl este mică). Chiar dacă în combinația *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{PR}_3)_2]$ atomul de fosfor trans față de clor formează legături π puternice, acest lucru ar avea un efect foarte mic asupra legăturii Pt-Cl, în comparație cu izomerul *trans*. Autorii ajung la concluzia că schimbările observate în lungimea legăturii Pt-Cl sînt în concordanță cu ideea ca fosforul are o influență trans mai mare decît clorul, diferența în comportare fiind interpretată pe baza unui mecanism care presupune legătura σ .

Dacă astfel de interacții au loc, nu este necesar să se recurgă la formarea legăturii π pentru a explica diferențele observate în lungimile legăturilor în cele două combinații considerate.

Deoarece toate datele referitoare la combinațiile *cis*-și *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{PR}_3)_2]$ pot fi explicate pe baza unor efecte inductive, este probabil ca aceste efecte să aibă o contribuție importantă la efectul trans mare al fosforului.

Rezultatele obținute din datele de r.m.n. arată că schimbarea ligandului halogen produce modificări relativ mici în componenta S a legăturilor Pt-P și că efectul nu este direcțional. Ordinea în care variază constantele de cuplare $J_{Cl} > J_{Br} > J_I$ indică în același timp ordinea tăriei legăturii Pt-P. Deși aceasta este ordinea trans activităților, datele obținute prin r.m.n. par să indice că ordinea efectului trans, poate fi atribuită mai ales factorilor care implică formarea complexului activat.

5. EFECTUL CIS

Datele cinetice existente indică — așa cum s-a menționat mai sus — o depedență considerabilă a vitezei reacțiilor de substituție de natura ligandului trans față de gruparea care este substituită, și numai un efect foarte mic al liganzilor cis.

Grinberg a observat că piridina reacționează ceva mai ușor cu $[Pt\ py\ Cl_3]^-$ decât cu $[Pt\ NH_3Cl_3]^-$ și de asemenea mai ușor cu $[Pt\ (NH_3Cl)(NO_2Cl)]^-$ decât cu $[Pt\ (NH_3NO_2)(NO_2Cl)]^-$. Deși efectele sînt mici, rezultatele indicate conduc la următoarea serie a efectului cis $py > NH_3 > NO_2^-$.

Deoarece pentru liganzii considerați, aceasta este ordinea inversă a efectului lor trans, s-a presupus că ligandul care are un efect trans mare poate avea un efect cis mic. Cu toate acestea, o astfel de generalizare nu este întotdeauna valabilă. Pe baza datelor cinetice referitoare la diverse sisteme, Langford și Gray [14] ajung la concluzia că efectele cis sînt, în general, mici și nu urmează o anumită ordine, față de efectul trans.

Trucker și colaboratorii [18] au arătat că în sistemele în care liganzii care se compară au efecte trans aproape egale, efectul cis are o contribuție mai importantă la determinarea anumitor proprietăți decât efectul trans. Astfel, de exemplu, din datele referitoare la reacțiile de substituție în combinațiile complexe ale platinei bivalente s-a stabilit că diferența în efectele cis ale liganzilor NH_3 și Cl^- ($NH_3 > Cl$) este mai mare decât diferența în efectele lor trans ($Cl^- > NH_3$).

Din această cauză în astfel de sisteme liganzii cis devin determinanți ai vitezelor relative de substituție.

Datele existente referitoare la reacțiile de substituție ale combinațiilor complexe octaedrice au stabilit că în aceste sisteme efectul trans exercitat de liganzi este, în general, de importanță mai mică decât în combinațiile plan-pătrate. Mai mult în combinațiile complexe octaedrice, în special în cazurile în care orbitalele $d\pi$ ale ionului metalic au o contribuție importantă la determinarea grupării labile, poate fi anticipat un efect cis.

Pentru combinațiile complexe ale cobaltului trivalent s-a observat, că anumite tipuri de liganzi au o influență mult mai mare asupra vitezei reacțiilor de substituție cînd se găsesc în poziție cis. Acest lucru reiese

deosebit de clar dacă se compară vitezele de hidroliză ale combinației $\text{cis-}[\text{Co en}_2\text{LCl}]^{n+}$ cu acelea ale combinației trans corespunzătoare.

Tabela 28

Vitezele de hidroliză ale combinației $\text{cis-}[\text{Co en}_2\text{LCl}]^{n+}$
(la 25°C)



L	k, s^{-1}	E_a, kcal
OH^-	$1,3 \cdot 10^{-2}$	22,1
N_3^-	$2,5 \cdot 10^{-4}$	22,0
Cl^-	$2,4 \cdot 10^{-4}$	20,8
NO_2^-	$1,1 \cdot 10^{-4}$	22,3
NCS^-	$1,1 \cdot 10^{-5}$	20,8
NH_3	$5,0 \cdot 10^{-7}$	23,0

Tabela 29

Cinetica și stereochemia reacției $\text{trans-}[\text{Co en}_2\text{LCl}]^{n+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Co en}_2\text{LH}_2\text{O}]^{n+1} + \text{Cl}^-$

L	k, s^{-1}	E_a, kcal	Produs cis %
OH^-	$1,4 \cdot 10^{-3}$	27,7	75
NO_2^-	$1,0 \cdot 10^{-3}$	21,5	0
N_3^-	$2,4 \cdot 10^{-4}$	23,1	20
Cl^-	$3,2 \cdot 10^{-5}$	24,1	35
NH_3	$4,0 \cdot 10^{-7}$	23,6	0
NCS^-	$5,0 \cdot 10^{-8}$	30,0	50—70

După cum reiese din datele referitoare la ultima reacție, pentru combinațiile în care L este NO_2^- sau NH_3 , produsul reacției este acvo-derivatul trans, în timp ce pentru celelalte combinații produsul reacției este un amestec de izomeri cis și trans.

Din comportarea datelor prezentate în aceste tabele reiese că izomerul cis reacționează mult mai ușor decât izomerul trans, ceea ce indică predominarea efectului cis.

Pentru liganzii considerați, ordinea efectului cis este $\text{OH}^- > \text{N}_3^- \sim \text{Cl}^- > \text{NCS}^-$. Acestia sînt liganzi care fie că au disponibilă, fie că pot face disponibilă o pereche suplimentară de electroni p .

Efectul cis al liganzilor a fost explicat pe baza formării legăturii π , care stabilizează complexul intermediar activ [19].

Dacă într-o combinație complexă de forma $[\text{Co A}_4\text{LX}]$, ligandul L este situat în poziție cis față de ligandul care este substituit (fig.37) într-un complex activat pentacoordinat, cu structură piramidă tetragonală, orbitala p ocupată a ligandului L, poate interacționa cu o orbitală p vacantă a ionului metalic central sau cu o orbitală hibridă d^2sp^3 a acestuia.

Un astfel de proces necesită o rearanjare mică, și în consecință se poate prevedea — pentru produsul care se obține — menținerea configurației.

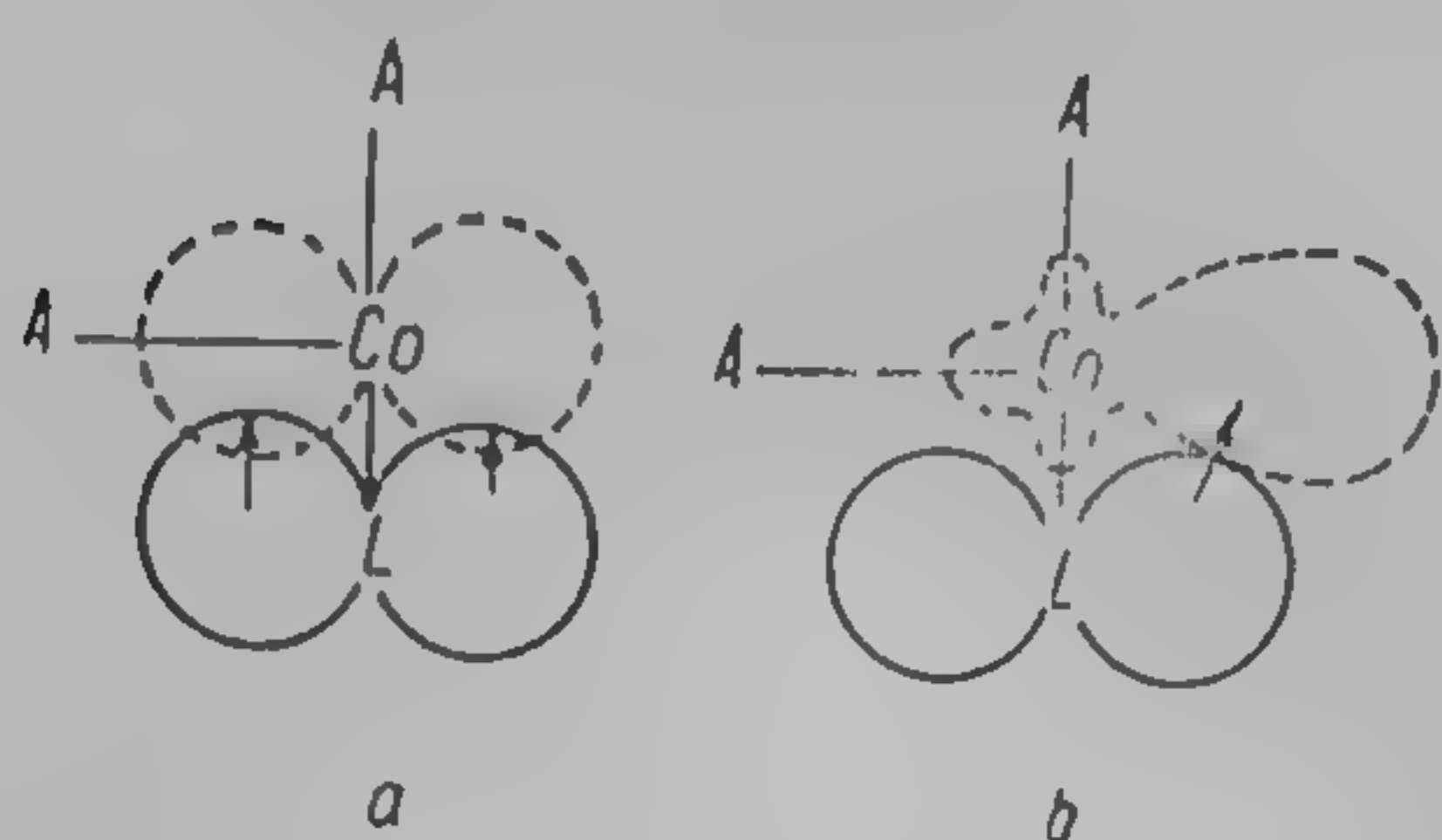


Fig. 37. Schema efectului cis:

(a) Acoperirea orbitalei p ocupată a ligandului L, cu orbitala p vacantă; (b) cu orbitala hibridă d^2sp^3 , a ionului central, într-un complex activat, pentacoordinat, cu structură piramidă tetragonală.

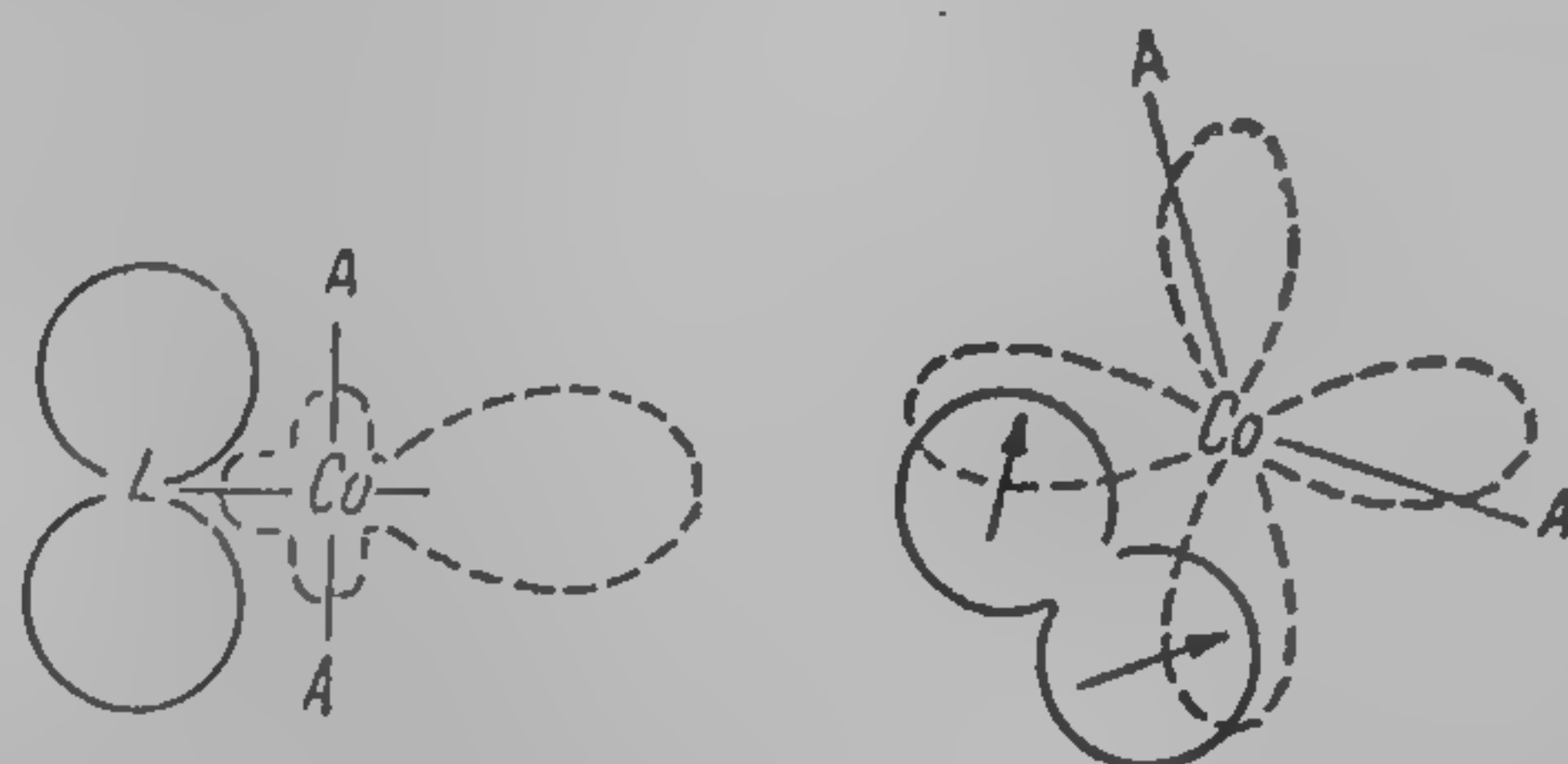


Fig. 38. Ligandul L situat în trans față de ligandul care este substituit:

(a) Absența acoperirii între orbitala p a ligandului L și orbitala hibridă vacantă d^2sp^3 a cobaltului, în complexul pentacoordinat cu structură piramidă tetragonală. (b) Acoperirea cu orbitala vacantă $d_{x^2-y^2}$, în urma unei rearanjări.

Dacă ligandul L se găsește în trans față de ligandul care este substituit (fig. 38), reacția are loc mai încet datorită faptului că — fără o anumită rearanjare spațială — ligandul L nu mai poate stabiliza complexul activat. Printr-o rearanjare la o structură bipiramidă trigonală, orbitala $d_{x^2-y^2}$ vacantă devine disponibilă pentru formarea unei legături π cu orbitala p a ligandului L (fig. 38, b). Pe baza unui astfel de mecanism se poate prevedea că în urma reacției de substituție izomerul trans poate da un amestec de produși cis și trans, ceea ce s-a constatat experimental.

Altă serie de combinații complexe în care s-a pus în evidență un efect cis al liganzilor sînt compușii nitrosil ai ruteniului.

Un astfel de efect reiese în mod clar dacă se compară frecvențele vibrațiilor de valență indicate în tabela de mai jos, pentru combinațiile trans-hidroxo-nitrosil cu liganzi cis diferiți:

Tabela 30

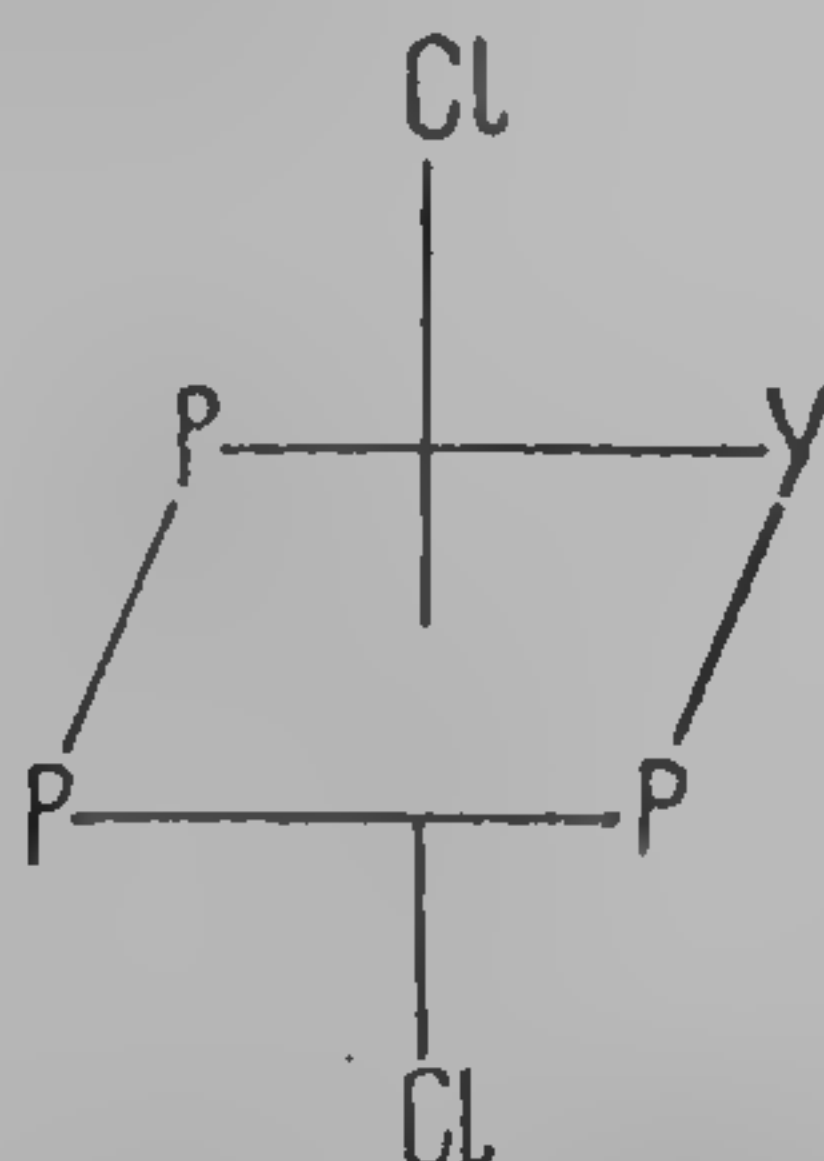
Efectul cis asupra frecvențelor nitrosil

Combinația	$\nu_{Ru-OH} \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{Ru-NO} \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{N-O} \text{ cm}^{-1}$
$Na_2[Ru(NO)(NO_2)_4OH] \cdot 2 H_2O$	588	638	1893
$[RuNO(NH_3)_4OH]Cl_2$	565	628	1834
$Ag_2[RuNOCl_4OH]$	519	600	1883

Aceste date arată că liganzii situați în cis au un efect foarte mare asupra tuturor acestor frecvențe de valență. Chiar dacă această influență este mai mică decît aceea observată pentru liganzii situați în trans, este totuși mult prea mare pentru a fi ignorată complet, ca în cazul combinațiilor complexe plan-pătrate.

Din datele obținute pentru această serie de combinații este destul de dificilă formularea unor reguli generale ale efectului cis.

În combinațiile complexe de tipul $[\text{Ir Y Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ cu configurația:



efectul liganzilor cis asupra frecvențelor de valență Ir-Cl sînt, în general, mici. Astfel, pentru $\text{Y}=\text{Cl}^-$, H^+ , Br^- , I^- , SCN^- , sau CN^- valorile frecvenței $\nu_{\text{Ir}-\text{Cl}}$ sînt 315, 313, 314, 317, 315 și 315 cm^{-1} .

Liganzii neutri — fosfină sau arsină — în poziții cis au, de asemenea, un efect mic asupra frecvențelor vibrației de valență Ir-Cl.

Basolo, F. și Pearson, R. G. *Progress in Inorganic Chemistry*, Edited by Cotton F. A., vol. 4, p. 381, 1962.

- [1] Clöcking, F. și Hooton, K. A. *Chem. Comm.*, 19, 218 (1966).
- [2] Chatt, J., Eabron, C. și Ibekwe, S. *Chem. Comm.*, 19, 700 (1966).
- [3] Grinberg, A. A. și Nikolskaia, L. E. *Z. Priklad. Khim.*, 22 542, (1949) 24, 893, (1951).
- [4] Basolo, F., Chatt, J., Gray, H. B., Pearson, R. G. și Shaw, B. L. *J. Chem. Soc.*, (1961), 2207.
- [5] Chatt, J. și Hayter, R. H. *J. Chem. Soc.* (1961), 2605.
- [6] Sinitsyn, N. M. și Zvyagintsev, O. E. *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 145, 109, (1962).
- [7] Mercur, E. E., McAllister, W. A. și Durig, J. R. *Inorg. Chem.*, 5, 1881, (1966).
- [8] During, J. R. *Spectrochim. Acta*, 22, 1091, (1966).
- [9] Jenkins, M., Lupin, M. S. și Shaw, B. L. *J. Chem. Soc.* (1966), 1787.
- [10] Jenkins, M. și Shaw, B. L. *J. Chem. Soc.* (1965), 6789.
- [11] Bott, H. L., Bounsall, E. J. și Pöe, A. J. *J. Chem. Soc.* (1966), 1275.
- [12] Chatt, J., Duncanson, L. A. și Venanzi, L. M. *J. Chem. Soc.* (1955), 4456.
- [13] Orgel, L. E. *Inorg. Nucl. Chem.*, 2, 137, (1956).
- [14] Langfort, C. H. și Gray, H. B. *Ligand substitution Processes*, 1965, p. 27.
- [15] Pideock, A., Richards, R. E. și Venanzi, L. M. *J. Chem. Soc.*, (1966), 1707.
- [16] Raudic, M. *J. Chem. Phys.*, 36, 3278, (1962).
- [17] Bent, H. A. *Chem. Rev.* 61, 275, (1961).
- [18] Tucker, M. A., Colvin, C. B. și Martin, D. S. *Inorg. Chem.* 3, 1373, (1964).
- [19] Pearson, R. G. și Basolo, F. *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 4878, (1965).

P A R T E A A P A T R A

CLASE DE COMBINAȚII COMPLEXE

CHELAȚI METALICI

1. CHELAȚI METALICI CONȚINÎND LIGANZI CU ATOM DĂTOR OXIGEN

Dintre liganzii bidentăți cu atomi donori oxigen ale căror combinații complexe au fost bine caracterizate pot fi menționați oxianionul care formează cicluri de patru membri, acizi dicarboxilici, ca acidul oxalic, care formează cicluri chelate de cinci membri sau acidul malonic care formează combinații complexe bine definite cu cicluri chelate de șase membri, β -dicetone, acizi α -hidroxicarboxilici, ca acidul salicilic sau acizii carboxilici alifatici ca acidul glicolic și lactic, difenoli ca pirocatechina, salicilaldehida și dioli sau polioli.

Dintre aceste clase de combinații complexe în cele ce urmează vor fi discutate combinațiile conținând oxianioni bidentăți și β -dicetone, alegere justificată de interesul deosebit pe care îl prezintă aceste categorii de combinații chelate.

A. COMBINAȚII COMPLEXE CU OXIANIONI

Pentru oxianioni, ca : CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} etc. proprietatea de a funcționa ca liganzi bidentăți a fost stabilită prin izolarea și caracterizarea unui număr suficient de mare de combinații complexe, dintre care, acelea conținând ionul carbonat, ca: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]^+$, $[\text{Co en}_2\text{CO}_3]^+$, $[\text{M}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$), $[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]^{3-}$, sînt cele mai numeroase. Lucrările efectuate în ultima vreme au arătat că proprietatea de a funcționa ca liganzi bidentăți se întîlnește și la alți oxianioni, și anume: ClO_4^- , NO_3^- și NO_2^- . În cele ce urmează vor fi descrise cîteva din combinațiile care conțin acești ultimi anioni ca și metoda folosită în atribuirea modului lor de coordinare.

Datorită numărului redus de combinații complexe, conținând ionul perclorat coordonat, pînă nu de mult, acest ion era considerat ca un ligand foarte slab. Acest lucru justifica folosirea, în general, a percloraților, ca săruri ale metalelor, atît în sinteza combinațiilor complexe cît și în diver-

Ca și în cazul altor oxianioni, atribuirea modului de coordinare ale ionului NO_3^- se poate face pe baza datelor spectrale IR.

Spectrul de vibrație al ionului azotat (de simetrie D_{3h}), în compuşii ionici, prezintă trei benzi de absorbție, dintre care două dublu degenerate. Al patrulea mod de vibrație al acestui ion, în mod normal inactiv în IR, poate deveni uneori slab activ datorită interacțiilor de rețea.

La coordonarea acestui ion ca ligand monodentat, simetria lui devine C_{2v} , condiții în care, pe de o parte toate benzile devin active, iar pe de altă parte apar deplasări în pozițiile benzilor și se ridică degenerarea celor două benzi, ale ionului liber.

Coordonarea ionului NO_3^- , ca ligand bidentat, menține simetria C_{2v} , dar determină modificări în poziția benzilor, față de combinațiile în care acest ion funcționează ca ligand monodentat.

După cum se știe, ionul NO_2^- se poate coordina la un ion metalic central într-o varietate de moduri. Ca ligand monodentat, el se poate lega fie prin atomul de azot, formînd nitro-combinații, fie printr-un atom de oxigen, formînd nitrito-combinații, mai puțin obișnuite. Acest ion poate funcționa de asemenea, ca o grupare în punte ca, de exemplu, în combinația $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{P}]_2\text{Pd}_2(\text{NO}_2)_4$ [7], atomii donori fiind azotul și unul din atomii de oxigen.

Goodgame și Hitchman [8] au preparat o serie de combinații de tipul $\text{ML}_2(\text{NO}_2)_2$, unde $\text{M}=\text{Co(II)}$ sau Ni(II) , iar L este un ligand neutru, în care ionul NO_2^- pare să fie legat într-un mod diferit, și anume ca ligand bidentat.

✕ Spectrele electronice ale combinațiilor $\text{CoL}_2(\text{NO}_2)_2$ — unde L este $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ și $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsO}$ — în stare solidă sînt foarte asemănătoare atît din punct de vedere al poziției cît și al intensității benzilor, aceleora ale combinațiilor analoge, conținînd ionul NO_3^- . Această asemănare mare arată că atît într-un caz cît și în celălalt cîmpul liganzilor este practic același și prin urmare în combinațiile conținînd ionul NO_2^- , atomul central este înconjurat de un octaedru distorsionat de atomi de oxigen. Că această coordinare nu este realizată prin legarea ionului NO_2^- în punte, ci prin chelare, reiese în primul rînd din determinările de greutate moleculară, care arată că ambele combinații sînt monomeri, iar în al doilea rînd din datele spectrale IR. ✕

După cum se știe coordonarea ionului NO_2^- prin azot sau prin oxigen (v. Izomeria de legătură) determină modificări în spectrul de vibrație al acestui ion, modificări care pot fi folosite în atribuirea modului de coordinare.

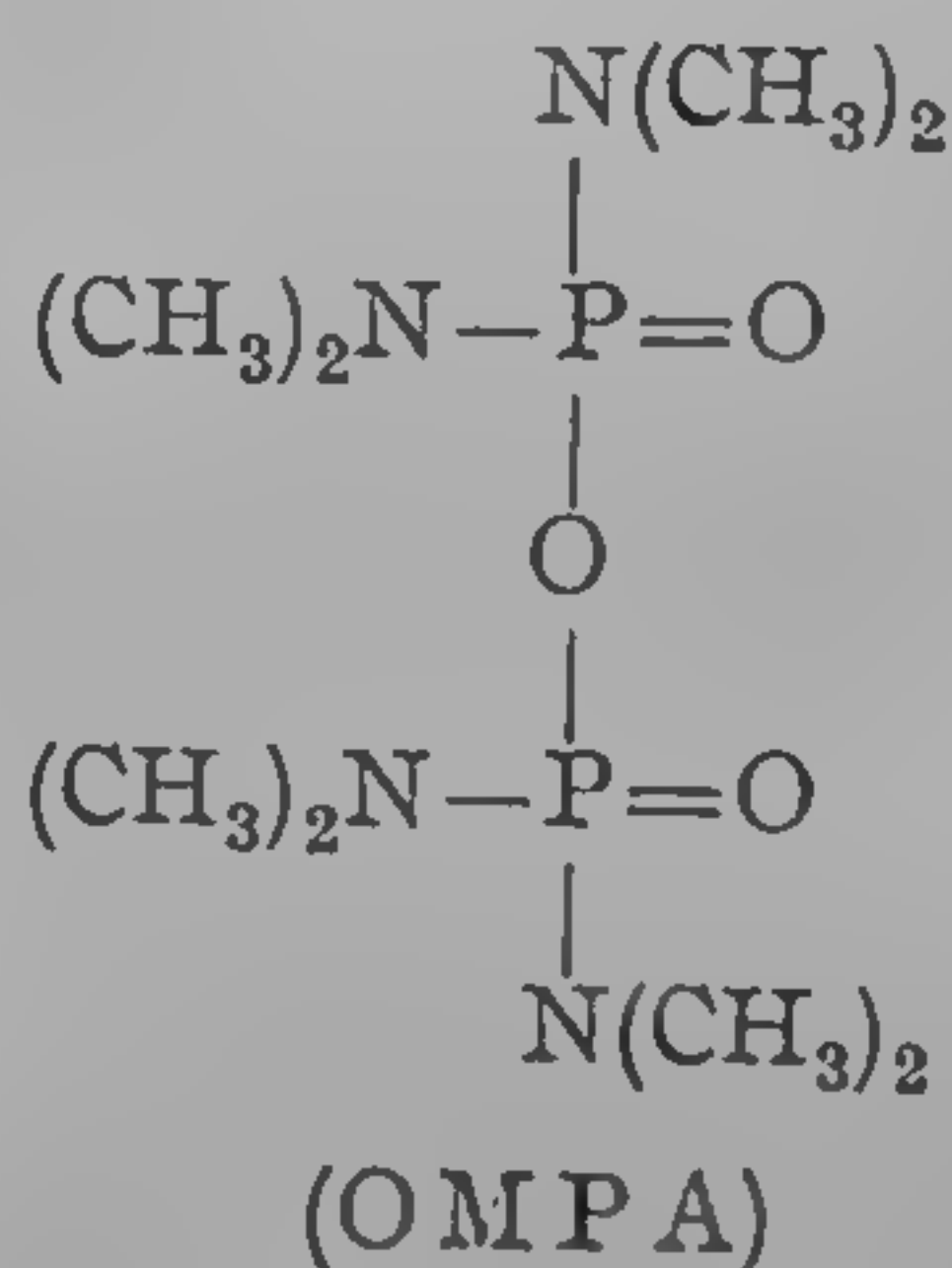
În combinațiile de cobalt indicate mai sus, valorile celor două frecvențe ale vibrației de valență N-O asimetrică (ν_{as}) și simetrică (ν_s) sînt ambele sub valorile corespunzătoare pentru ionul liber. Acest lucru și în special scăderea observată în valoarea frecvenței ν_{as} arată că în aceste combinații, anionii NO_2^- sînt coordinați într-un mod foarte diferit față de acela din

alte combinații. Mai mult, valorile acestor frecvențe sînt în concordanță cu coordinarea acestui ion ca ligand bidentat.

De altfel, spectrele acestor combinații sînt foarte asemănătoare cu acelea ale combinațiilor de forma $\text{Ni L}_2(\text{NO}_3)_2$, unde L este 2,3- 2,4- și 2,5-lutidina, în care se presupune că ionul NO_3^- funcționează ca ligand bidentat [9].

Posibilitatea acestui ion de a funcționa ca ligand bidentat a fost stabilită recent de aceiași autori [10] într-o serie de ioni complecși de forma $[\text{M}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$ (v. combinațiile complexe cu număr de coordinație mai mare ca șase).

Un alt ligand bidentat, cu atomi donori oxigen, care formează combinații complexe atît cu ioni ai metalelor tranzitionale cît și netranziționale este octametil-piro-fosfor amida (OMPA), în care sînt disponibile pentru coordinarea grupările donoare $\text{P}=\text{O}$.



Prin coordinare, OMPA formează cicluri de șase membri, care conțin numai fosfor, oxigen și ionul metalic.

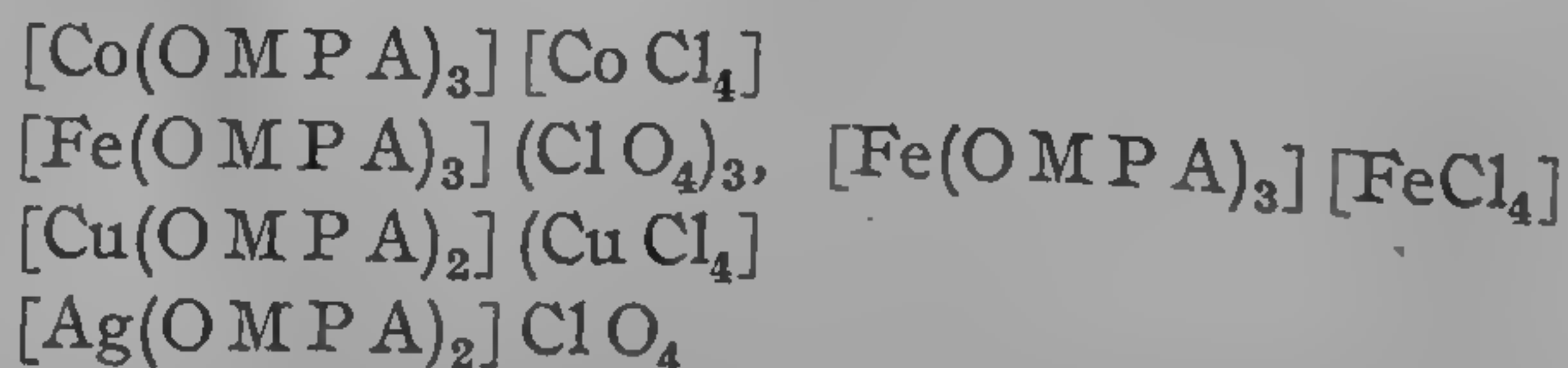
Aceeași structură a ciclului chelat este prevăzută și pentru combinațiile conținînd ca ligand anionul pirofosfat. Cu toate acestea, combinații complexe bine definite conținînd acest anion sînt dificil de izolat, cele mai multe date existente se referă la măsurători efectuate asupra soluțiilor lor apoase.

Spre deosebire de ionul pirofosfat, OMPA poate funcționa ca ligand bidentat neutru, cu cele două grupări donoare mult mai bazice, decît acelea ale anionului pirofosfat.

Folosind acest ligand, Joesten și Nykerk [11] au preparat o serie de combinații complexe de tipul:



ca și combinațiile:



Popp și Joesten [12] au preparat, de asemenea, o serie de combinații complexe conținînd acest ligand, în care drept ion metalic central func-

ționează metale alcaline, alcalino-pământoase, aluminiu, plumb, cadmiu și stibiu. Combinațiile obținute au fost caracterizate prin spectrele lor IR, determinări de conductibilitate electrică și raze X. Structura chelată a acestui ligand în combinațiile studiate poate fi stabilită din examinarea spectrelor lor IR.

Interesantă este izolarea combinațiilor complexe ale metalelor alcaline și alcalino-pământoase care se înscriu printre puținele combinații stabile ale acestor elemente.

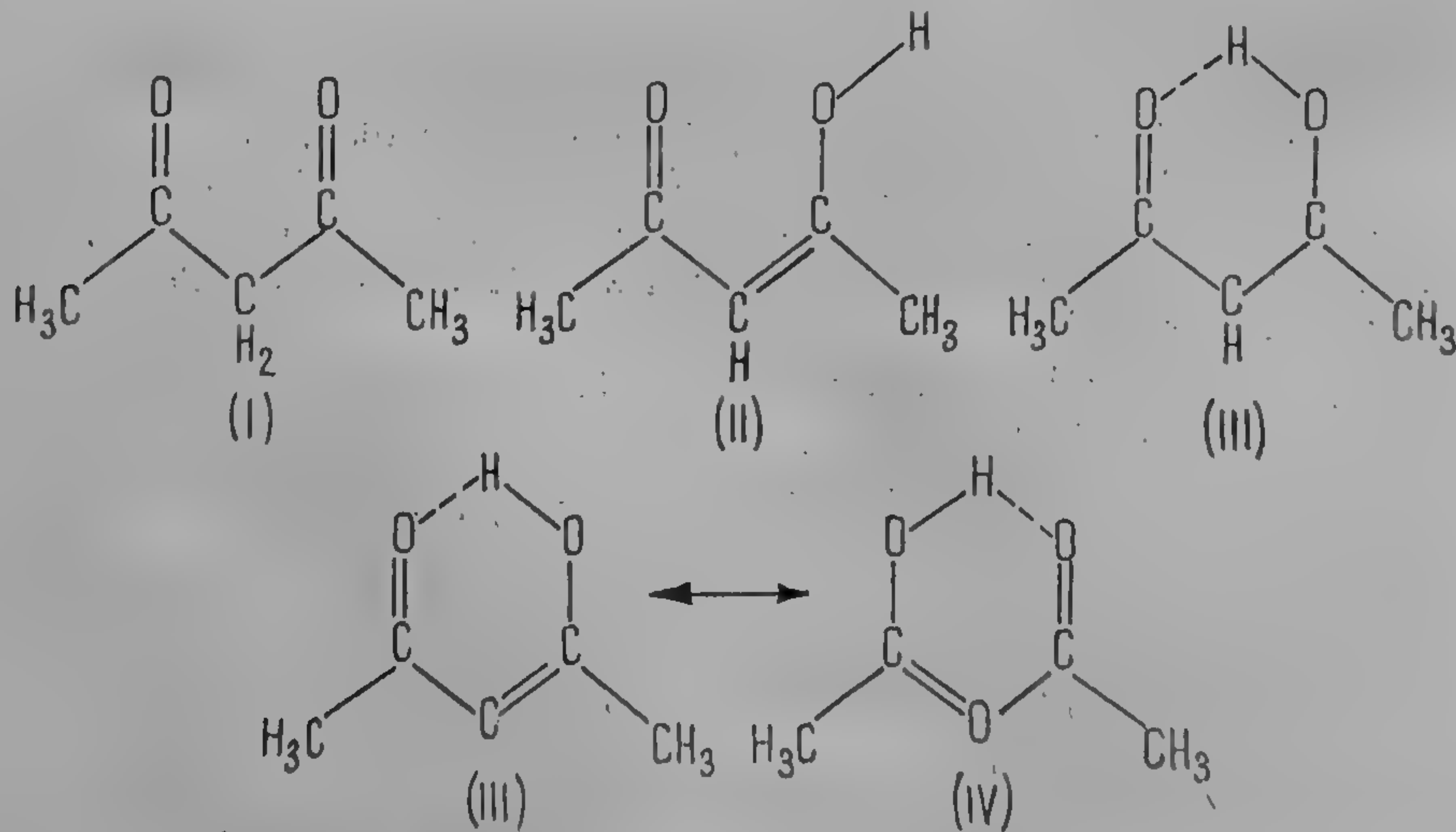
b. COMBINAȚII COMPLEXE CU β -DICETONE

Acetilacetona — cea mai simplă β -dicetonă — a fost primul agent de chelare, întrebuințat de Werner. De atunci, acetilacetona în particular și β -dicetonele, în general, s-au dovedit liganzi cu multiple posibilități de coordonare.

De altfel un număr considerabil de elemente — metale și nemetale — formează combinații complexe cu β -dicetone și în multe cazuri aceste combinații sînt exemple de aranjamente stereochemice interesante.

Pentru interpretarea particularităților combinațiilor complexe conținînd ca ligand acetilacetona, în cele ce urmează vor fi făcute în primul rînd cîteva considerații generale, privind structura acestei molecule.

La temperatura ordinară, acetilacetona se găsește într-un echilibru tautomer, la care pot să participe cel puțin trei forme moleculare (I—III).
 × Pe baza datelor spectrale IR s-a stabilit prezența unei structuri chelate conjugate, care manifestă rezonanță între formele III și IV și în același timp prezența unei cantități mici de forma: ×



I, care conține grupări carbonil normale.

Pe baza aceluiași date spectrale, s-a stabilit, de asemenea, că modificarea II reprezintă o structură mai puțin probabilă.

Spectrul de rezonanță protonică al substanței în stare pură este în concordanță cu datele IR obținute.

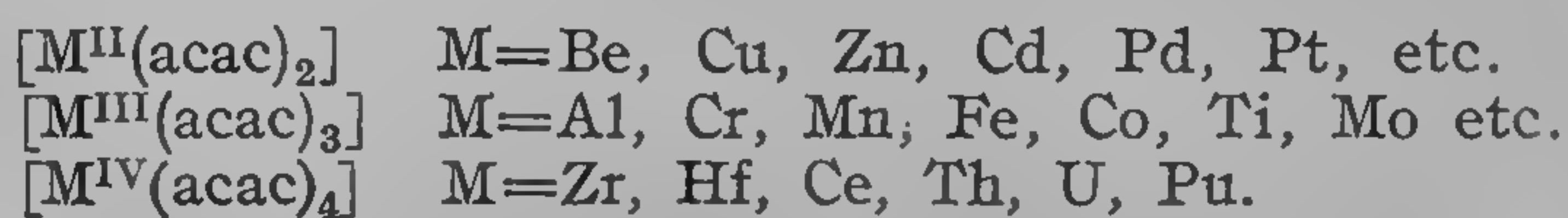
Funcționând ca liganzi bidentați, β -dicetonele formează cicluri chelate de șase membri.

Astfel, acetilacetona, $\text{acacH} = 2,4\text{-pentandiona}$, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$, se comportă ca un acid; pierzând un proton, ea formează anionul acac^- ($pK = 9$) care este unul dintre liganzii cu cele mai multe posibilități de coordonare cunoscuți.

În cele ce urmează vor fi descrise câteva din cele mai reprezentative tipuri de combinații complexe conținând ca liganzi β -dicetone și vor fi discutate proprietățile lor cele mai caracteristice.

Combinații complexe cu acetilacetona

Cele mai multe combinații complexe conținând ca ligand acetilacetona sînt molecule neutre, adevărați „complexi interni”, care aparțin următoarelor tipuri generale:



În unele cazuri însă combinațiile complexe cu acetilacetona sînt cationi sau anioni complecși. Astfel, spre deosebire de elementele mai grele ca zirconiu, ceriu și toriu, care pot prezenta în combinațiile lor complexe numărul de coordinație opt, siliciul și titanul tetravalent, al căror număr de coordinație maxim este șase nu pot forma acetilacetonăți neutri de tipul $[\text{M}(\text{acac})_4]$ ci formează cationi complecși de forma $[\text{M}(\text{acac})_3]^+$. O comportare asemănătoare se întâlnește și la borul trivalent care formează complexul cationic $[\text{B}(\text{acac})_2]^+$.

În alte cazuri însă acetilacetonății metalici sînt anioni complecși. Astfel pe lîngă combinațiile neutre de tipul $[\text{Ln}(\text{acac})_3]$ (unde Ln reprezintă ionul trivalent al unui element din grupa lantanidelor) aceste elemente pot forma și combinații de tip anionic, și anume $[\text{Ln}(\text{acac})_4]^-$.

Acetilacetonății metalici sînt, în general, combinații ușor de preparat, multe sînt ușor solubile în solvenți organici și sînt suficient de stabile încît pot fi distilate sau vaporizate.

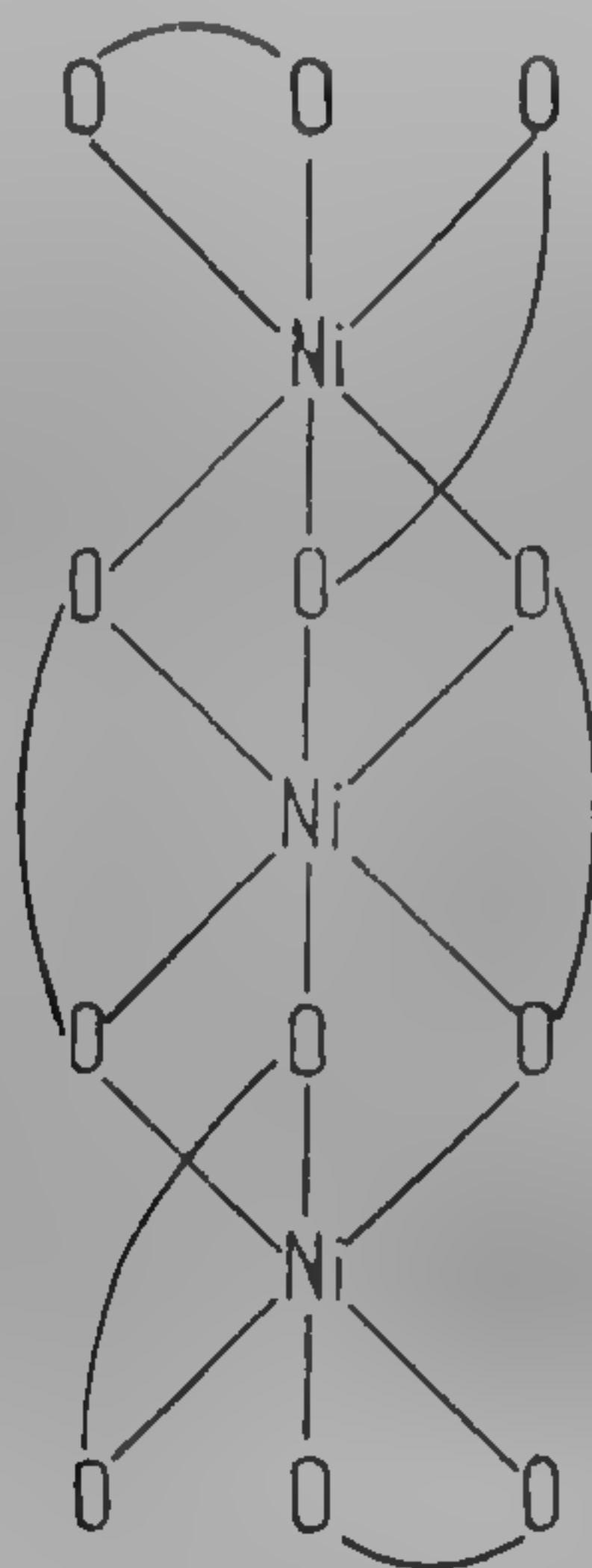
În acetilacetonății metalelor bivalente, cu număr de coordinație patru, se realizează fie un aranjament tetraedric al atomilor de oxigen, fie unul plan-pătrat. Cristalografic au fost observate configurații de ambele tipuri. Astfel, acetilacetonatul de beriliu are o structură tetraedrică, în timp ce combinațiile de cupru, paladiu și platină au o structură plan-pătrată.

Prin analiză structurală cu raze X s-a stabilit că unele combinații care corespund formulei generale $[\text{M}(\text{acac})_2]$ prezintă — în urma unui proces de asociere intermoleculară — o structură polimeră atît în stare solidă cît și în soluție.

Lucrările efectuate în acest sens au stabilit că în combinațiile complexe cu β -dicetone, un astfel de proces de asociere poate să apară în cazurile în care prin formarea combinațiilor cu structură tetracoordinată, capacitatea de coordinare a metalului central nu e saturată și când cerințele sterice ale liganzilor permit această asociere.

O structură polimeră de trimer, respectiv tetramer s-a stabilit pe cale cristalografică pentru combinațiile de nichel și cobalt bivalent $[\text{Ni}(\text{acac})_2]_3$ și $[\text{Co}(\text{acac})_2]_4$.

Datele structurale obținute arată că în trimerul $[\text{Ni}(\text{acac})_2]_3$ șase din cele 12 grupe carbonil sînt legate, în același timp de doi ioni de nichel, în așa mod încît fiecare ion metalic este înconjurat de un octaedru distorsionat de atomi de oxigen, cum se indică în figura de mai jos [13].



Combinația își menține structura de trimer și în diverși solvenți, dar la temperaturi ridicate, în solvenți cu puncte de fierbere înalte — ca difenil metan — se formează reversibil o specie monomă de culoare roșie, tip spin-jos, care corespunde formulei $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$. Un studiu de difracție a electronilor, efectuat asupra monomerului, în stare de vapori, indică o configurație aproximativ plan-pătrată.

Determinări de greutate moleculară indică o asociere intermoleculară și pentru ale combinații și anume:



Combinațiile cu structură hexacoordinată, avînd formula generală $[\text{M}(\text{acac})_3]$, au o simetrie trigonală D_3 și pot fi rezolvate în enantiomeri, comportare asemănătoare celorlalte combinații complexe hexacoordinate cu liganzi bidentăți.

În combinațiile care nu prezintă instabilitate Jahn-Teller, cum sînt $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ și $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ devierea trigonală de la simetria octaedrică este foarte mică, în timp ce în combinația $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$ se constată o distorsiune puternică.

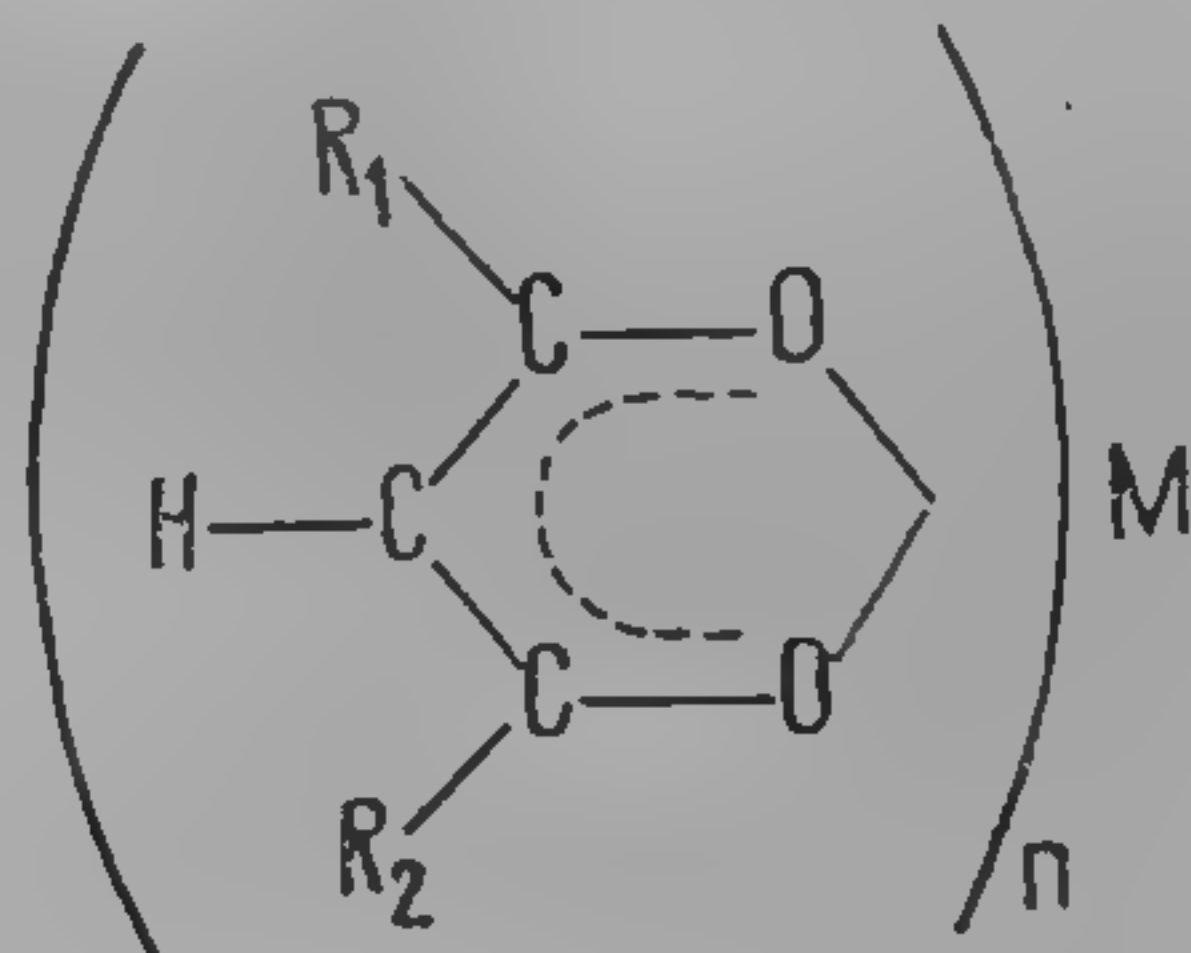
În combinațiile cu formula generală $[\text{M}(\text{acac})_4]$, ionul metalic central realizează un număr de coordinație opt. Pentru unele din aceste combinații s-a stabilit o structură de tip antiprismă.

Combinații complexe cu alte β -dicetone

Pe lîngă combinațiile cu acetilacetona, care sînt cele mai numeroase și care au fost mult studiate, cercetările efectuate în ultima vreme au condus, la prepararea și caracterizarea unui număr mare de combinații, cu alte β -dicetone, cu formula generală $\text{R}_1\text{COCH}_2\text{COR}_2$. Studiul proprietăților acestor combinații a permis o serie de aprecieri asupra efectelor inductive și consecințelor stereochemice ale substituției radicalilor metil în acetilacetona ca și efectul substituției la grupa metilen centrală a acestei molecule asupra capacității de coordinare a liganzilor respectivi.

Astfel β -dicetonele în care $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{—C}(\text{CH}_3)_3$ — dipivaloilmetidele — mult mai voluminoase decît acetilacetona, exercită efecte de împiedicare sterică importante. Ca o consecință a acestor efecte, combinația de nichel conținînd această β -dicetonă este un monomer de tip spin-jos, asemănătoare deci modifacției $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$, obținută la temperatură înaltă, iar combinația de cobalt corespunzătoare are o structură tetraedrică.

Hammond și colaboratorii [16] au preparat un număr mare de combinații complexe conținînd ca ligand ionul dipivaloilmetidă (I) (DPM) și benzoilpivaloilmetan (BPM) (II)



n = sarcina ionului metalic

I $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{—C}(\text{CH}_3)_3$

II $\text{R}_1=\text{—C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{R}_2=\text{C}_6\text{H}_5$

Combinațiile obținute aparțin următoarelor tipuri generale:

$\text{M}(\text{DPM})$	unde	$\text{M}^{\text{I}}=\text{Li, Na, K}$
$\text{M}(\text{DPM})_2$		$\text{M}^{\text{II}}=\text{Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Co, Ni, Cu, Zn, Hg}$
$\text{M}(\text{DPM})_3$		$\text{M}^{\text{III}}=\text{Al, Cr, Mn, Fe, Co, La, Sm, Ho, Er}$
și $\text{M}(\text{BPM})$		$\text{M}^{\text{I}}=\text{Li, K}$
$\text{M}(\text{BPM})_2$		$\text{M}^{\text{II}}=\text{Ca, Ba, Cu, Ni}$

Au fost studiate de asemenea o serie de combinații conținând ca liganzi trifluoroacetilacetonă (tfac), ($R_1=CF_3$, $R_2=CH_3$), hexafluoroacetilacetonă ($R_1=R_2=CF_3$), benzoilacetonă ($R_1=C_6H_5$, $R_2=CH_3$) și dibenzoilmetanul ($R_1=R_2=C_6H_5$). Studiul combinațiilor conținând ca liganzi trifluoro- și hexafluoroacetilacetonă permit unele aprecieri asupra efectului inductiv al fluorului, ca substituent în molecula de acetilacetonă. Fay și Piper studiază trifluoroacetilacetonății unei serii de metale, separînd cu această ocazie izomerii geometrice cis și trans ai combinațiilor $[Cr(tfac)_3]$ $[Co(tfac)_3]$ și $[Rh(tfac)_3]$ [14].

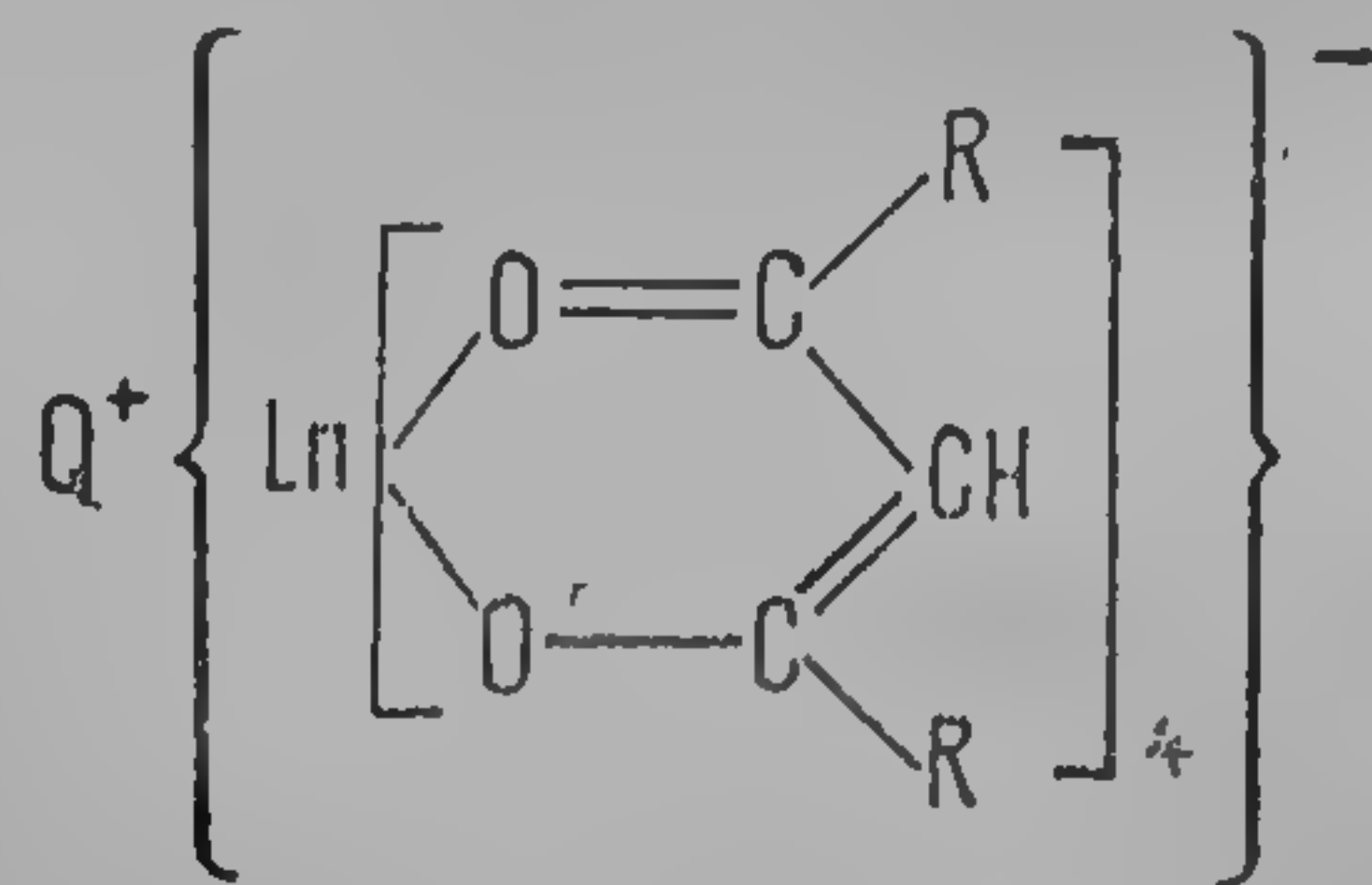
Aceiași autori studiază benzoilacetonății unor metale trivalente, reușind să separe pentru unii din aceștia izomerii cis și trans [14].

Lewis și colaboratorii [17] au obținut o serie de combinații complexe ale titanului trivalent de forma generală $[Ti(dicetonă)_3]$ în care dicetona este benzoilacetonă, dibenzoilmetanul ca și alte dicetone ca acetilacetonă, trifluorotenoilacetonă și 3-ciano-acetilacetonă. Aceste combinații se oxidează ușor la aer conducînd la derivați ai titanului tetravalent de forma $[TiO(dicetonă)_2]$.

Dunne și Cottone [15] indică o metodă nouă de preparare a combinațiilor complexe cu β -dicetone, folosind reacția acestora cu carbonilii metalici. Pe această cale, autorii au preparat două combinații ale molibdenului trivalent, și anume acetilacetonatul $[Mo(acac)_3]$ și trifluoroacetilacetonatul $[Mo(tfac)_3]$, care sînt primele combinații de acest tip ale molibdenului.

Raghava Ray [18] a obținut o serie de combinații ale toriului tetravalent, de forma generală $[Th(dicetonă)_4]$ în care dicetona este benzoilacetonă, dibenzoilmetanul și trifluoroacetilacetonă.

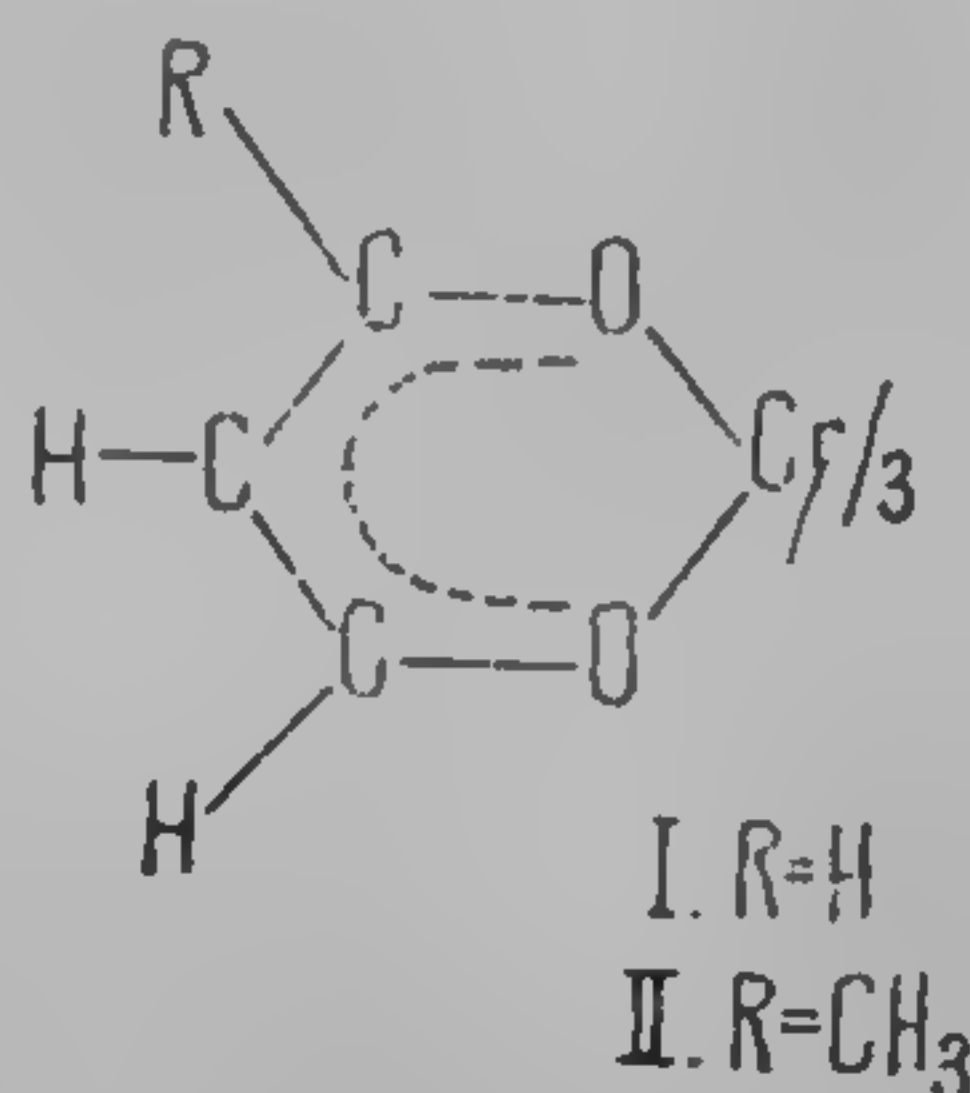
Melby și colaboratorii [19] descriu prepararea unei serii de combinații de forma $[Ln(dicetonă)_4]$ unde dicetona este:



benzoilacetonă, dibenzoilmetanul, trifluoroacetilacetonă, hexafluoroacetilacetonă, tenoiltrifluoracetonă, iar Ln , ion trivalent al lantanidelor. Datorită posibilității de a fi folosite la fabricarea lasserilor, acestea constituie o categorie de combinații mult studiate în ultima vreme. Cercetările efectuate au stabilit efectul modificării produse în structura ligandului asupra intensității fluorescenței lor.

Au fost obținute, de asemenea, combinații în care drept liganzi funcționează malonaldehida și formilacetonă (I și II). Încercînd să aprecieze, efectele sterice și electronice în reacțiile de substituție la carbonul central al unor astfel de cicluri chelate, Collman și Kittleman [20] au izolat com-

binațiile respective de crom. De la aceste combinații au obținut nitro și bromo-derivații, substituiți la carbonul metilen.



Ciclul chelat al malonaldehidei poate fi considerat ca origine a tuturor sistemelor conținând cicluri chelate 1,3-dicarbonilice.

O serie de alte cercetări au urmărit efectul substituției la carbonul central al acetilacetonei asupra capacității de coordonare a acestei molecule și în consecință asupra stabilității combinațiilor complexe respective. Un studiu în acest sens a fost întreprins de Martin și Fernelius [21].

În general, efectul substituției la carbonul metilen constă în modificarea acidității β -dicetonei, care la rândul ei, determină — după cum se știe — modificări în stabilitatea combinațiilor complexe respective.

Modificarea acidității unei β -dicetone în urma unei astfel de substituții poate fi rezultatul unor interacții sterice sau unor efecte electronice. Astfel, de exemplu, s-a observat că pentru 3-*n*-butil-2,4-pentandiona constanta de disociere este mai mică decât aceea a 3-alil-2,4-pentadionei. Modelele moleculare arată că între grupa butil și grupele metil ale formei enolice a β -dicetonei există o interacție sterică mai mare decât în compusul alil, ceea ce indică prezența unui factor steric.

Datele obținute de autorii menționați mai sus arată că substituția unuia din atomii de hidrogen ai grupării metilen a unei β -dicetone, cu un radical alchil reduce aciditatea acesteia în timp ce substituția cu un atom electro-negativ ca bromul mărește aciditatea. Închiderea de ciclu la carbonul metilen al unei β -dicetone poate să conducă la creșterea sau la scăderea acidității, în funcție de natura ciclului.

Un exemplu în care modificarea observată în capacitatea de coordonare a unei β -dicetone substituită la carbonul metilen pare să fie o consecință a interacțiilor sterice, este acela semnalat de Martell și Calvin.

S-a constatat că substituția unuia din atomii de hidrogen ai grupării metilen cu un radical izopropil sau sec-butil, conduce la un derivat care nu formează combinațiile obișnuite cu elemente ca fier(III) și cupru(II). β -Dicetonele, α -*n*-alchil și α -izobutil substituie formează combinații normale. Această comportare pare să fie o consecință a interacției sterice între grupările izopropil sau sec-butil și atomii de hidrogen ai grupărilor metil terminale, care împiedică configurația plană a ciclului chelat și în felul acesta micșorează stabilitatea combinației respective.

În afară de combinațiile simple, mononucleare conținând ca ligand aceeași β -dicetonă — discutate mai sus — se cunosc de asemenea combinații mixte, ca și combinații polinucleare, care pe lângă β -dicetone conțin și alți liganzi. În cele ce urmează se vor indica numai câteva din aceste tipuri de combinații.

Combinații complexe mixte

Din această categorie pot face parte pe de o parte combinațiile care conțin două β -dicetone diferite, pe de altă parte combinațiile care pe lângă β -dicetone conțin și alți liganzi.

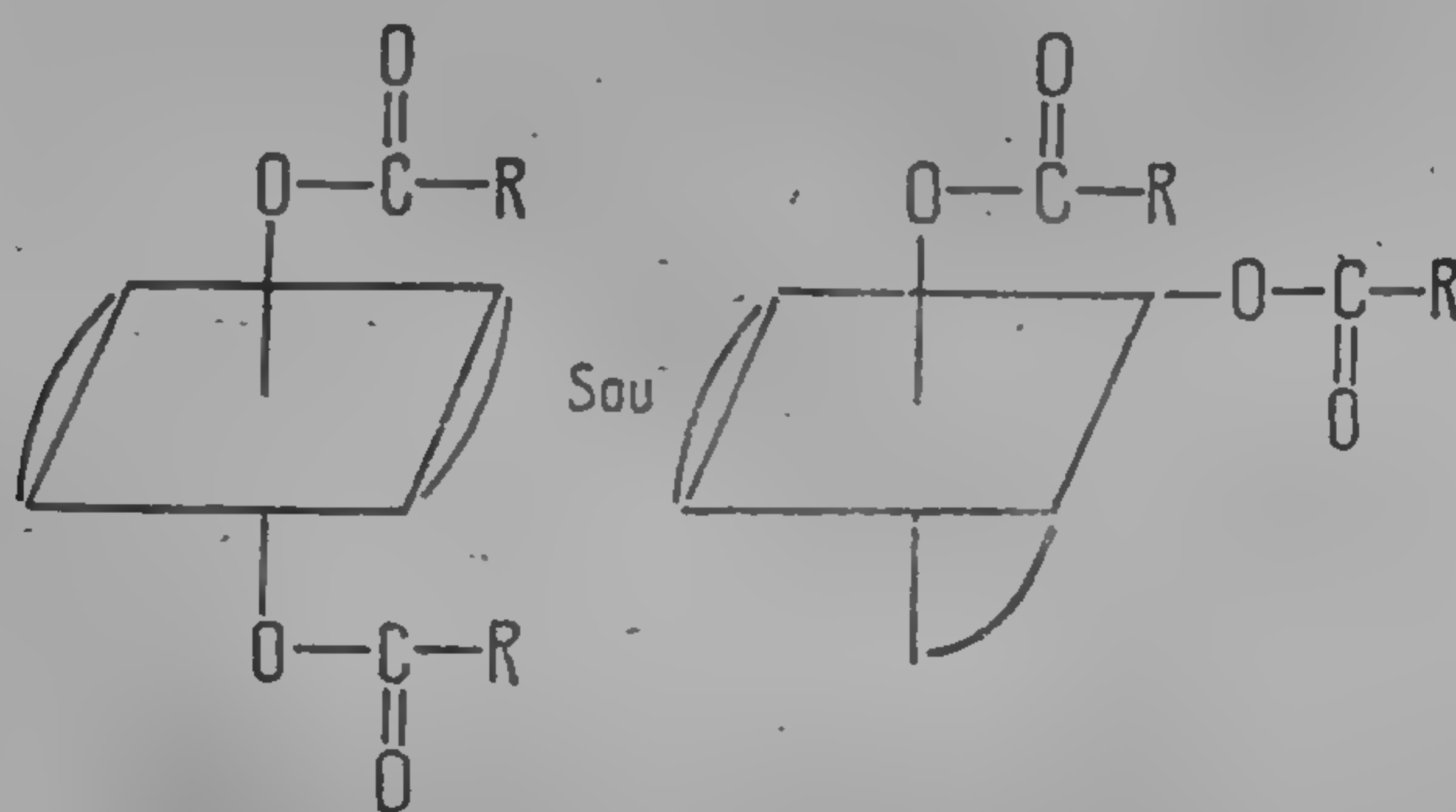
Din prima categorie poate fi menționată seria completă de combinații $[M(\text{tfac})_n(\text{acac})_{3-n}]$, unde n este 0, 1, 2 sau 3, iar $M = \text{Co(III)}$ și Cr(III) studiată de Palmer și colaboratorii [22].

Cu această ocazie, autorii separă și caracterizează cei trei izomeri geometrici ai combinației $[M(\text{tfac})_2(\text{acac})]$ a căror structură este stabilită pe baza analizei spectrelor lor de r.m.n.

Din a doua categorie de combinații poate fi menționată o clasă nouă de derivați hexacoordinați ai siliciului cu formula generală $[\text{Si}(\text{acac})_2(\text{RCOO})_2]$.

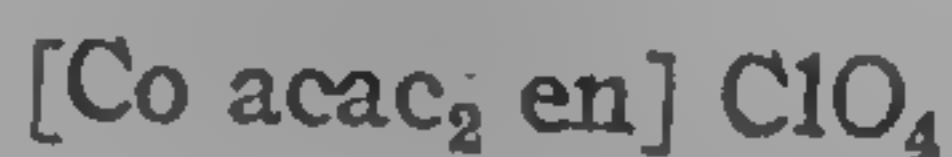
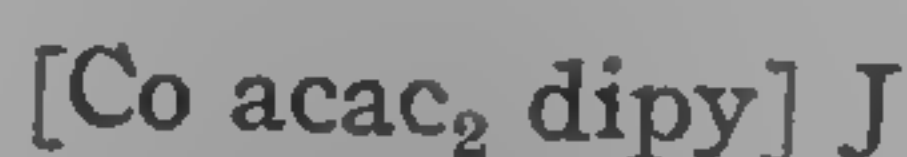
După cum se știe tetraclorura de siliciu reacționează ușor cu acetilacetona pentru a forma ionul complex $[\text{Si}(\text{acac})_3]^+$, care a fost izolat și caracterizat sub forma de săruri.

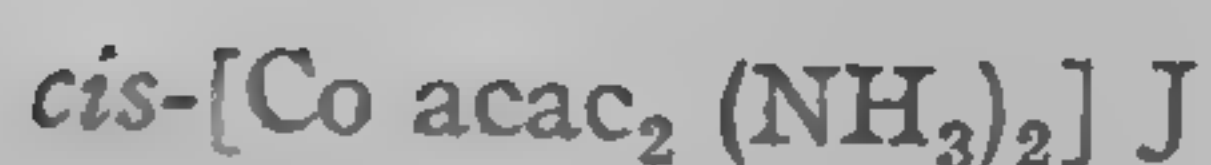
Pike și Luango [23] stabilesc că folosirea în reacția menționată a organocarboxil silanilor în locul tetraclorurii de siliciu conduce la produși a căror structură generală poate fi reprezentată:



unde R poate fi CH_3 , C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, ClCH_2 sau C_6H_5

Din aceeași categorie face parte și seria de combinații de forma generală $[\text{Co}(\text{acac})_2\text{L}_2]^{n+}$ [24] din care au fost separate:



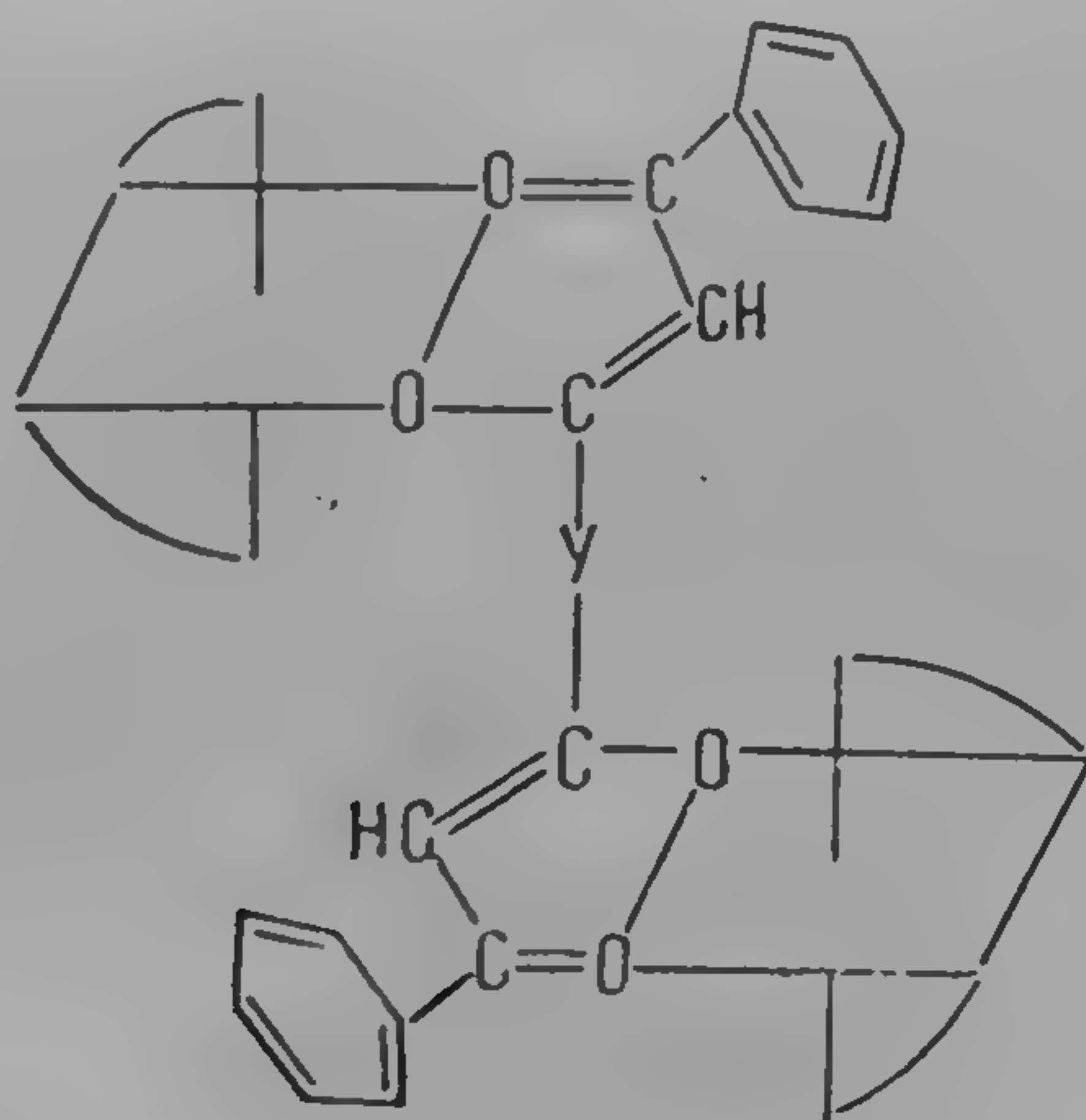


Combinațiile obținute au fost caracterizate prin spectrele lor de rezonanță magnetică protonică, IR, ultraviolet și vizibil. Interesant în această ultimă serie de combinații este obținerea modifițiilor cis de forma $[\text{Co} (\text{acac})_2 \text{L}_2]^{n+}$, care par a fi primele combinații de acest tip cunoscute.

Combinații complexe binucleare conținând β -dicetone

În combinațiile complexe binucleare care vor fi menționate β -dicetonele funcționează ca liganzi bidentați coordinați prin oxigen, spre deosebire de altă grupă de combinații polinucleare, în care acestea funcționează ca liganzi tridentați și care vor fi discutate separat.

Boucher și Bailar [25] au preparat o serie de combinații binucleare de forma generală $[(\beta\text{-dicetona})_2 \text{en}_4 \text{Co}_2]$ a căror structură poate fi reprezentată ca mai jos:

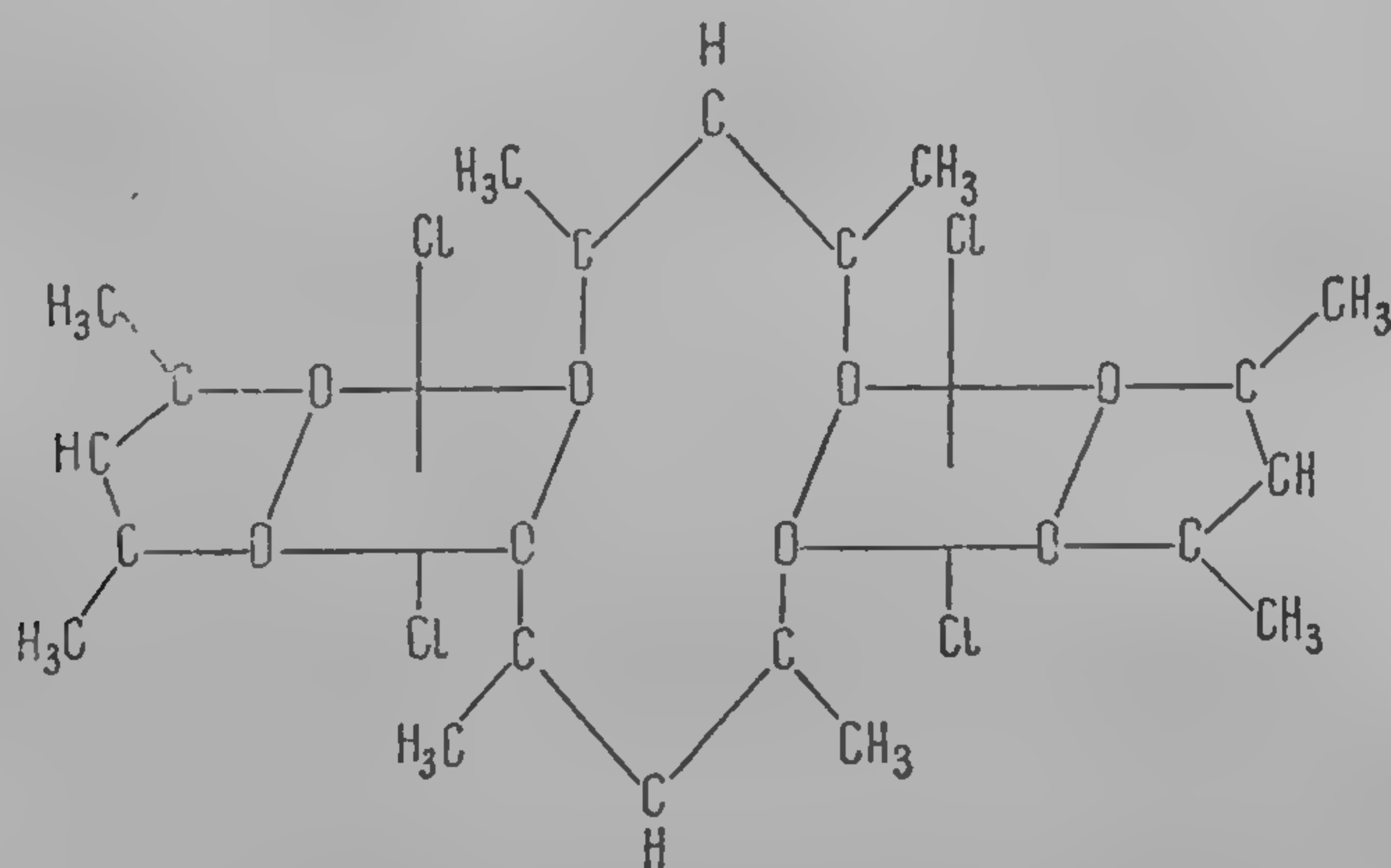


unde Y poate să fie:

$-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_6-$, $p\text{-C}_6\text{H}_4-$ sau nimic, adică ciclurile chelate să fie legate direct prin atomii de carbon ai grupării carbonil. Acest compus, deosebit de interesant, pare să fie singurul exemplu de acest tip.

O combinație binucleară, conținând acetilacetonă ca ligand în punte este $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{acac})_4]$ obținută de Grove și colaboratorii [26]. Momentul magnetic al acestei combinații indică prezența a trei electroni impari pentru fiecare atom de reniu. Singura structură compatibilă cu rezultatele obținute este aceea în care se menține configurația octaedrică a $\text{Re}(\text{IV}) d^3$,

prin funcționarea acetilacetonei ca ligand în punte cum se indică în formula de mai jos:

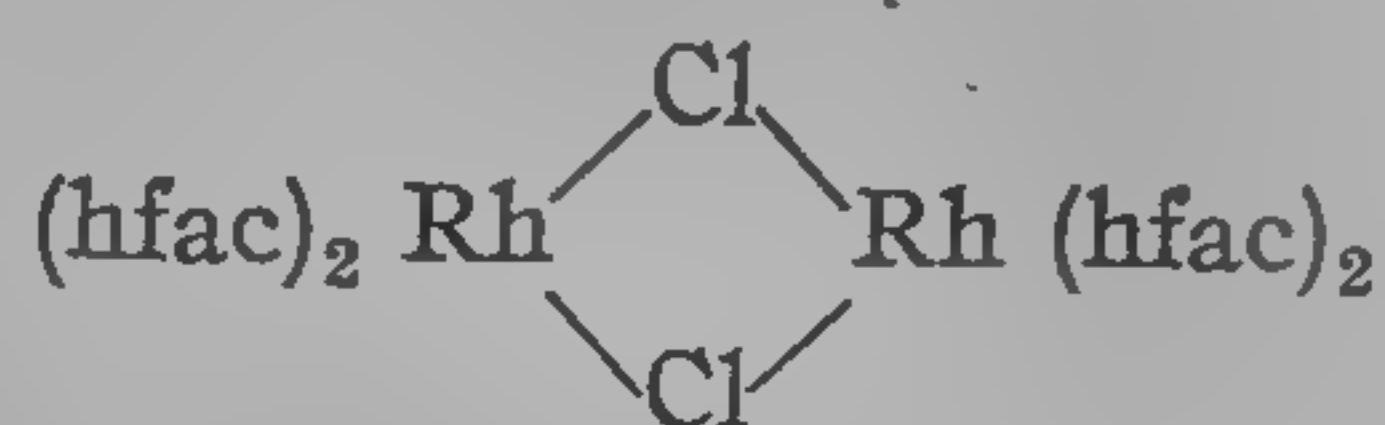


Nu există încă o dovadă sigură referitoare la poziția atomilor de clor — cis sau trans.

Toate celelalte posibilități de formulare ale acestei combinații, care ar presupune fie o legătură metal-metal, fie prezența halogenilor în punte, conduc la un atom de reniu heptacoordinat, afară de cazul în care unul din radicalii acetilacetonei s-ar lega numai printr-un atom de oxigen. Pe baza datelor spectrale IR, care nu indică nici o bandă în regiunea de absorbție a grupării cetonice necoordinate, această posibilitate este însă exclusă.

Altă combinație binucleară conținând ca ligand hexafluoroacetilacetona este aceea care corespunde compoziției $[\text{Rh Cl}(\text{hfac})_2]$ preparată de Chatteray și Sievers. Determinările de greutate moleculară în tetraclorură de carbon arată că această combinație este un dimer, iar spectrele de r.m.n. pentru hidrogen și fluor conduc la concluzia că ionii de rodiu sînt legați prin două punți de clor.

Pe baza acestor date, combinația poate fi formulată ca:



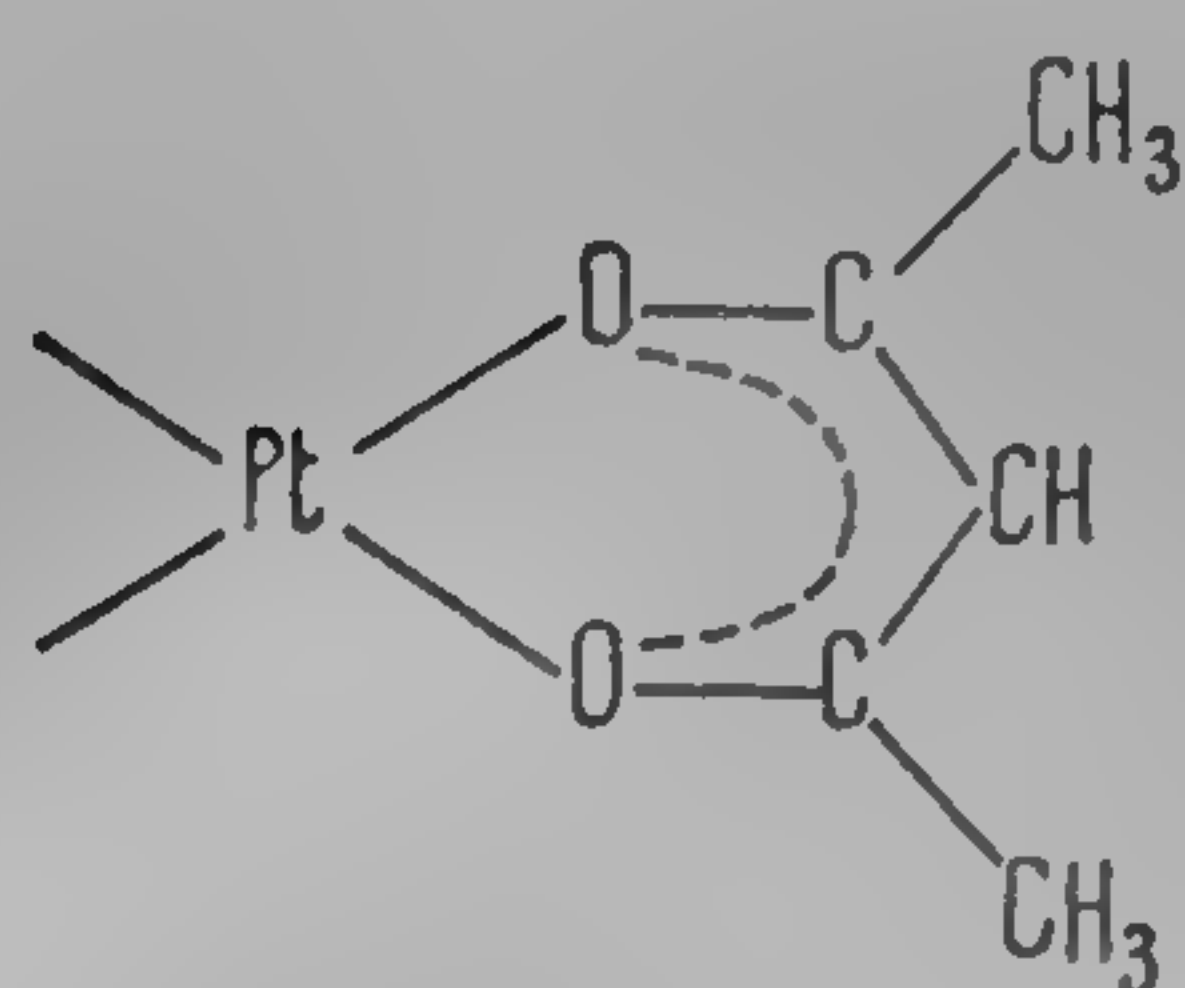
Moduri de coordinaire ale β -dicetonelor

După cum a observat întâi Werner, și mult mai recent au demonstrat cercetările efectuate în acest domeniu, acetilacetona reprezintă un sistem cu o varietate mare de posibilități de legare la un ion metalic central.

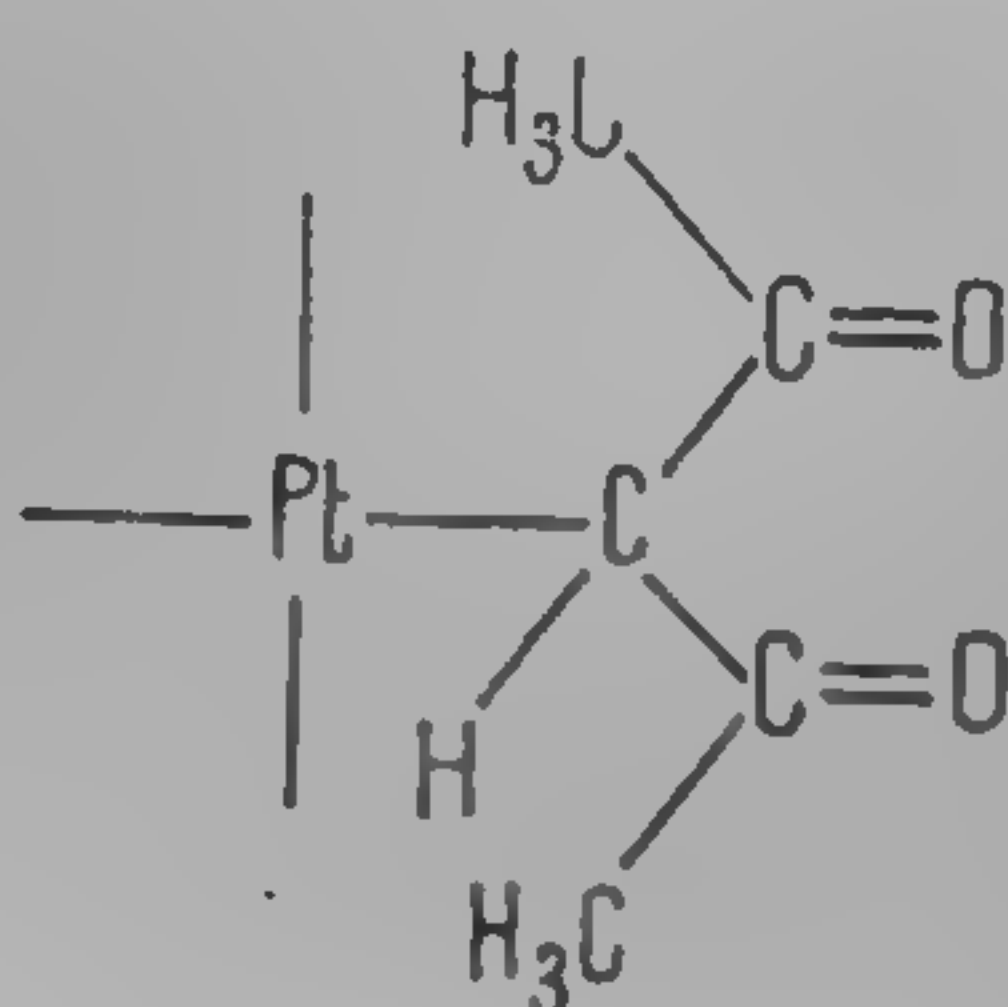
✗ Modul obișnuit de coordinaire al acetilacetonei, stabilit prin determinări structurale cu raze X, este acela în care anionul acestei molecule funcționează ca ligand bidentat cu atomi donori oxigen. Pe lângă această posibili-

tate de coordinare, acetilacetona mai poate funcționa ca un ligand monodentat, când se leagă fie prin intermediul carbonului 3, fie prin intermediul sistemului de electroni π și în sfârșit ca un ligand tridentat — în unele combinații polinucleare — când se leagă atât prin atomii de oxigen cît și prin carbonul 3. ✕

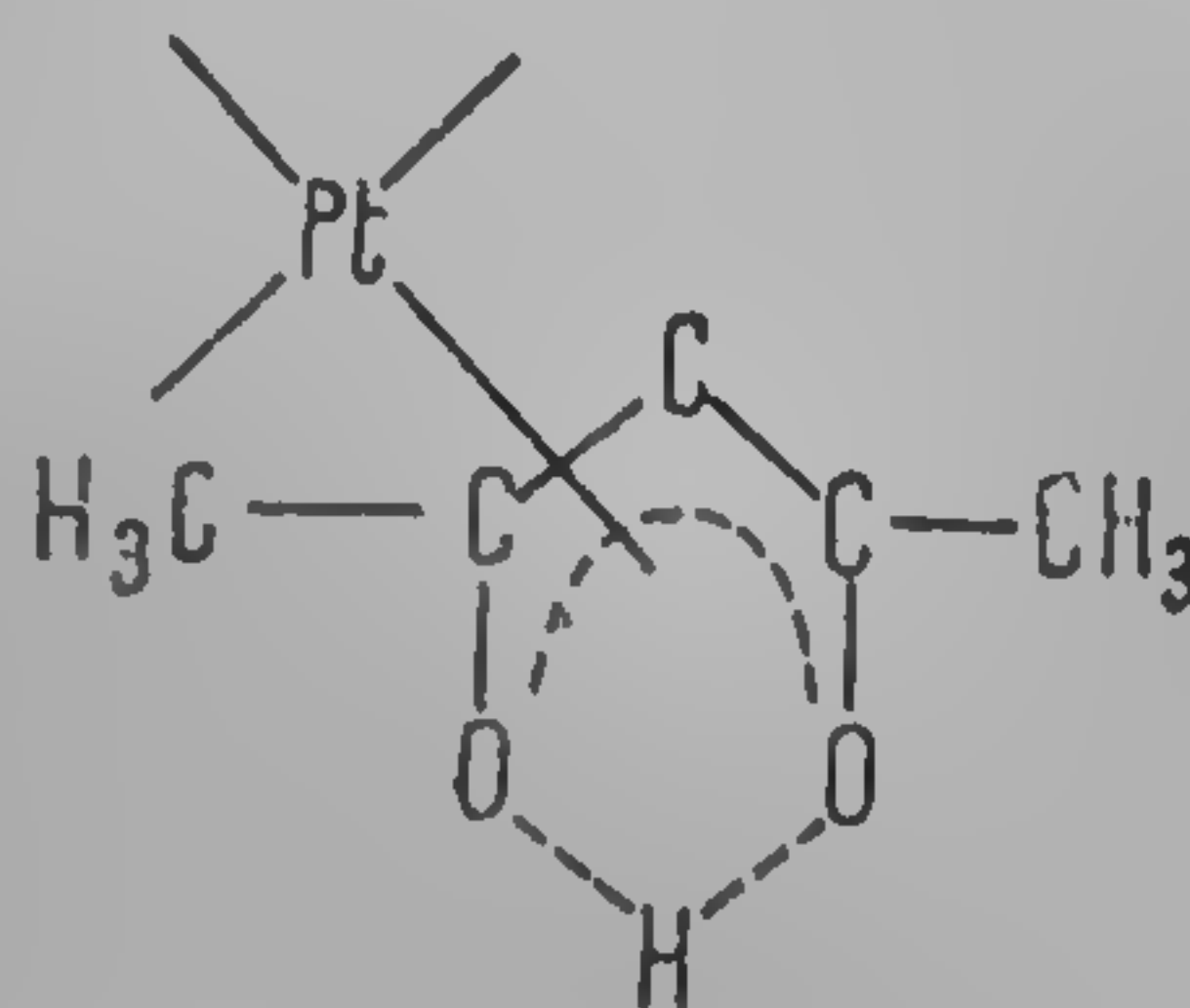
Aceste posibilități de coordinare ale acetilacetonei la un ion metalic central pot fi reprezentate schematic prin formulele



(I)



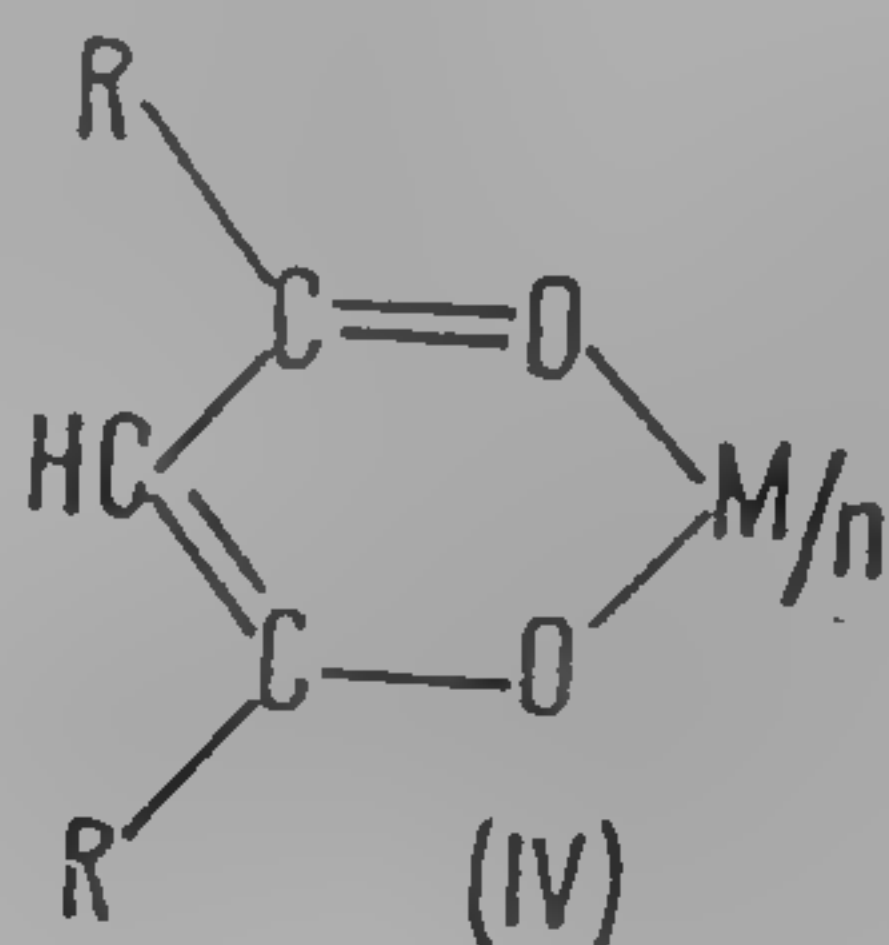
(II)



(III)

În cele ce urmează vor fi descrise cîteva combinații complexe conținînd acetilacetona coordonată în modurile indicate mai sus, și vor fi discutate unele particularități ale acestor moduri de coordinare, ca și metodele folosite pentru decelarea lor.

Dintre structurile indicate mai sus, structura I, reprezintă modul obișnuit de coordinare al acetilacetonei, întîlnit practic în toate combinațiile complexe pe care acest ligand le formează cu diversele elemente. În aceste cazuri β -dicetona funcționează ca un ligand bidentat coordonat prin oxigen, formînd cicluri chelate de șase membri (IV).



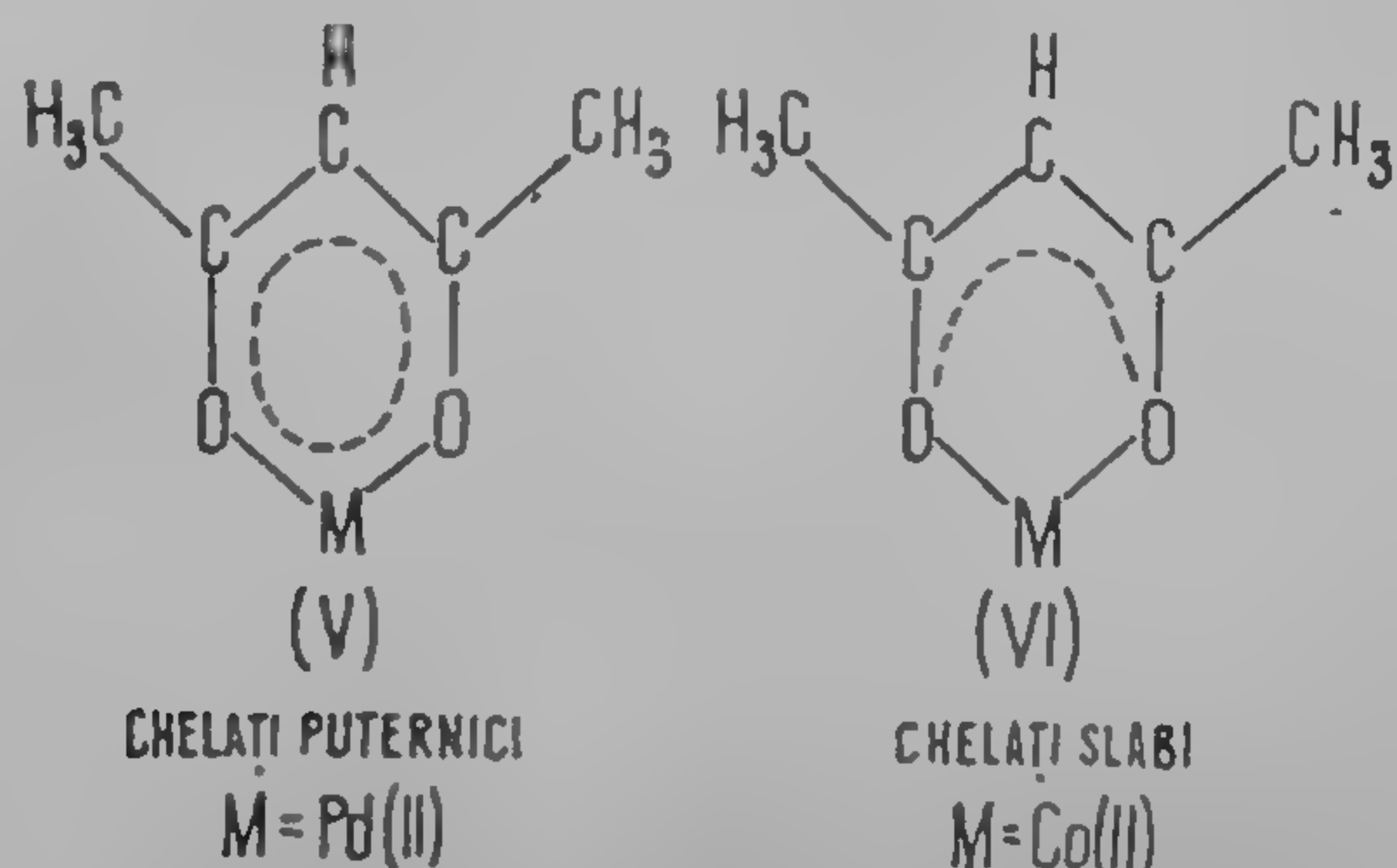
(IV)

Comportarea β -dicetonelor ca sisteme bidentate coordonate prin oxigen este bine stabilită și printr-o serie de determinări structurale de raze X, efectuate asupra unor combinații de acest tip.

✕ Altă serie de cercetări efectuate asupra acestor combinații complexe au urmărit — folosind spectroscopia IR — să rezolve unele probleme referitoare la structura lor electronică.

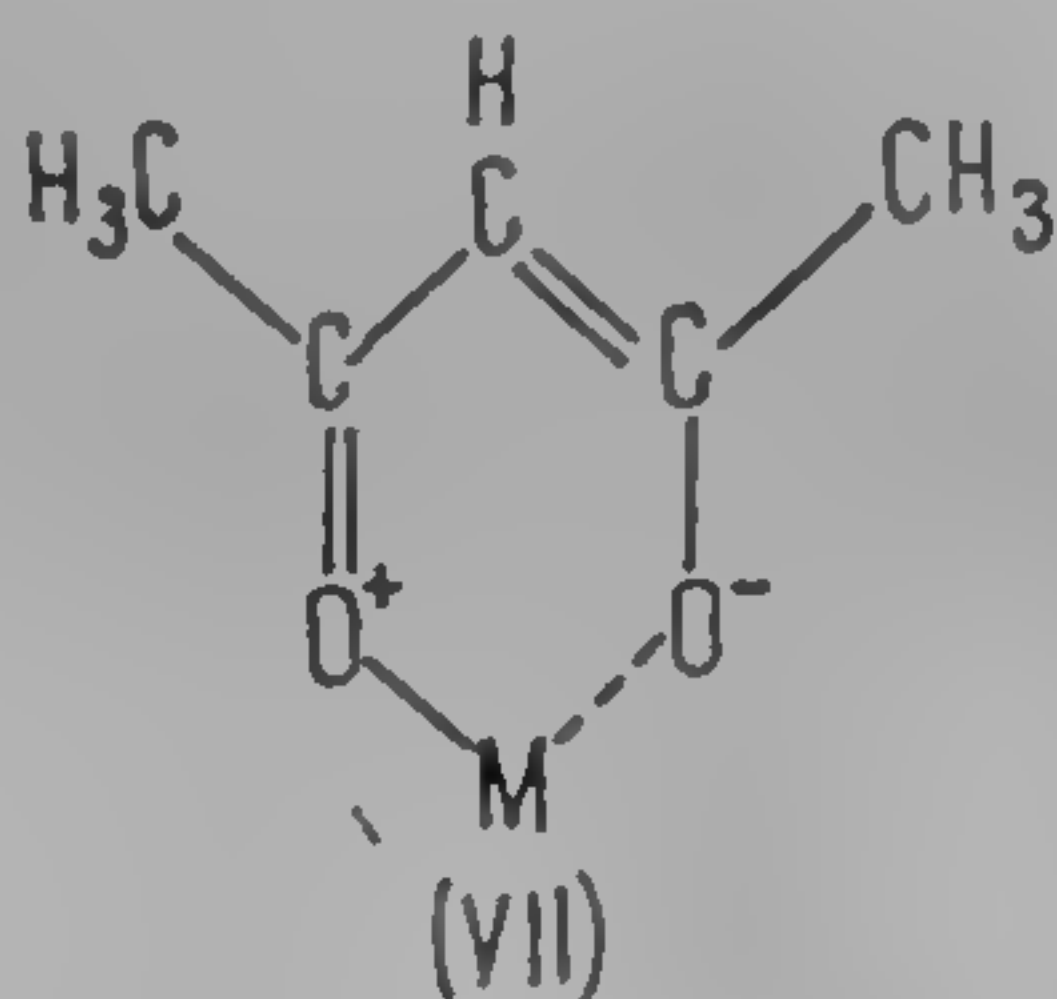
Astfel, K. Nakamoto și colaboratorii [27] folosesc spectrele IR ale acetilacetonaților metalelor bivalente de forma generală $[M(acac)_2]$

($M = \text{Be, Co, Ni, Cu, Zn, Pd}$) pentru a corela structurile electronice ale chelaților puternici și slabi cu constantele de forță calculate și pentru a determina relația dintre constanta de forță și datele termodinamice, obținute din constantele de formare ale acestora. Pe baza datelor spectrale IR obținute autorii atribuie chelaților metalici puternici și slabi, structurile electronice reprezentate prin schemele V și VI.



În chelații puternici, electronii π ca și electronii d ai metalului sînt mai mult sau mai puțin delocalizați în întreg ciclul, în timp ce în chelații slabi, electronii π sînt localizați mai mult în scheletul ligandului din ciclul respectiv.

Cu toate acestea, spectrele chelaților slabi ar putea fi interpretate și admitînd o structură asimetrică a ciclului — cum se reprezintă prin formula VII — care presupune două legături neechivalente.



Asemănarea observată între spectrele ionului enolat al acetilacetonei și acelea ale chelaților slabi, pare să sprijine această structură. Cu alte cuvinte nu este posibil de a distinge între structurile VI și VII.

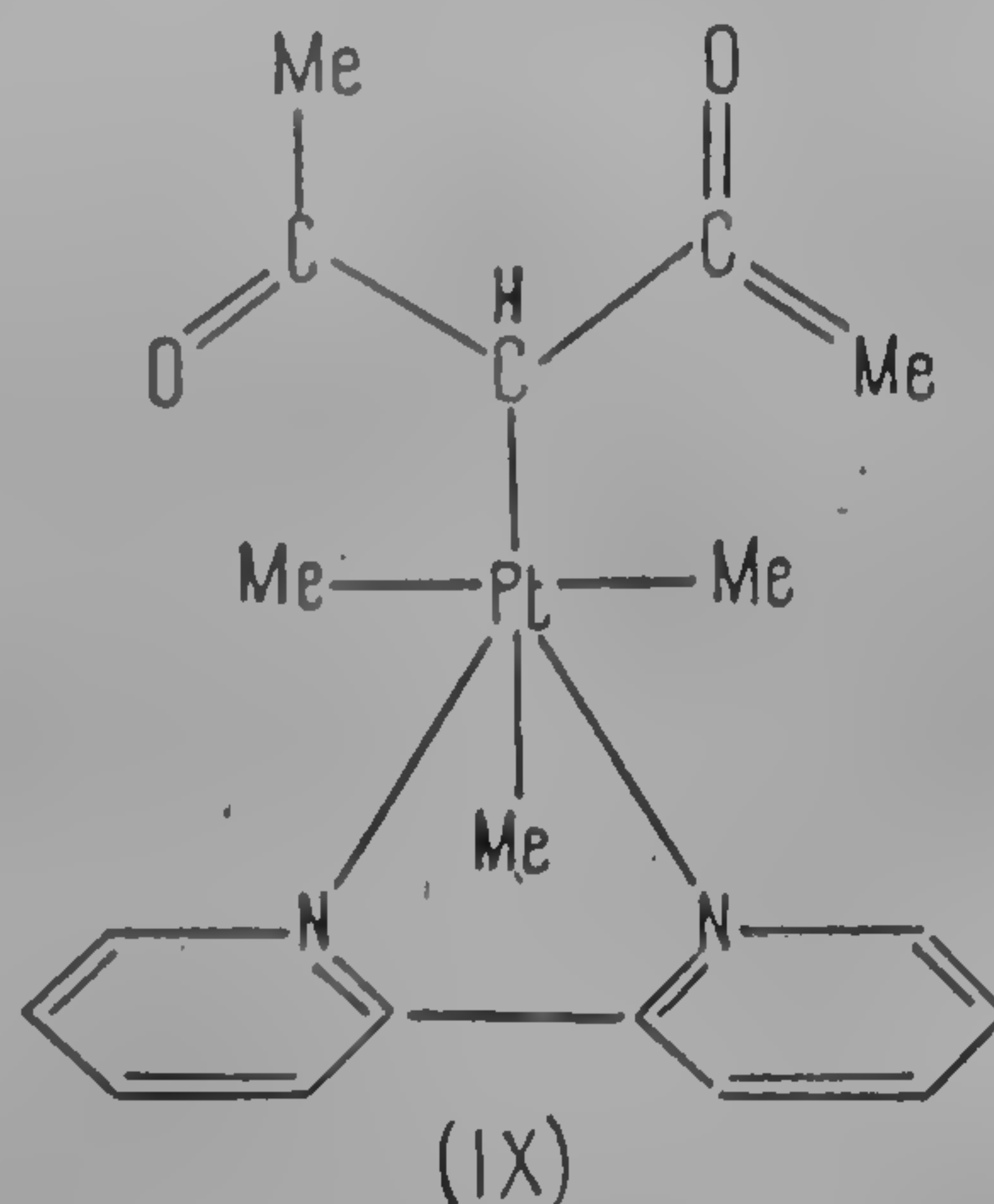
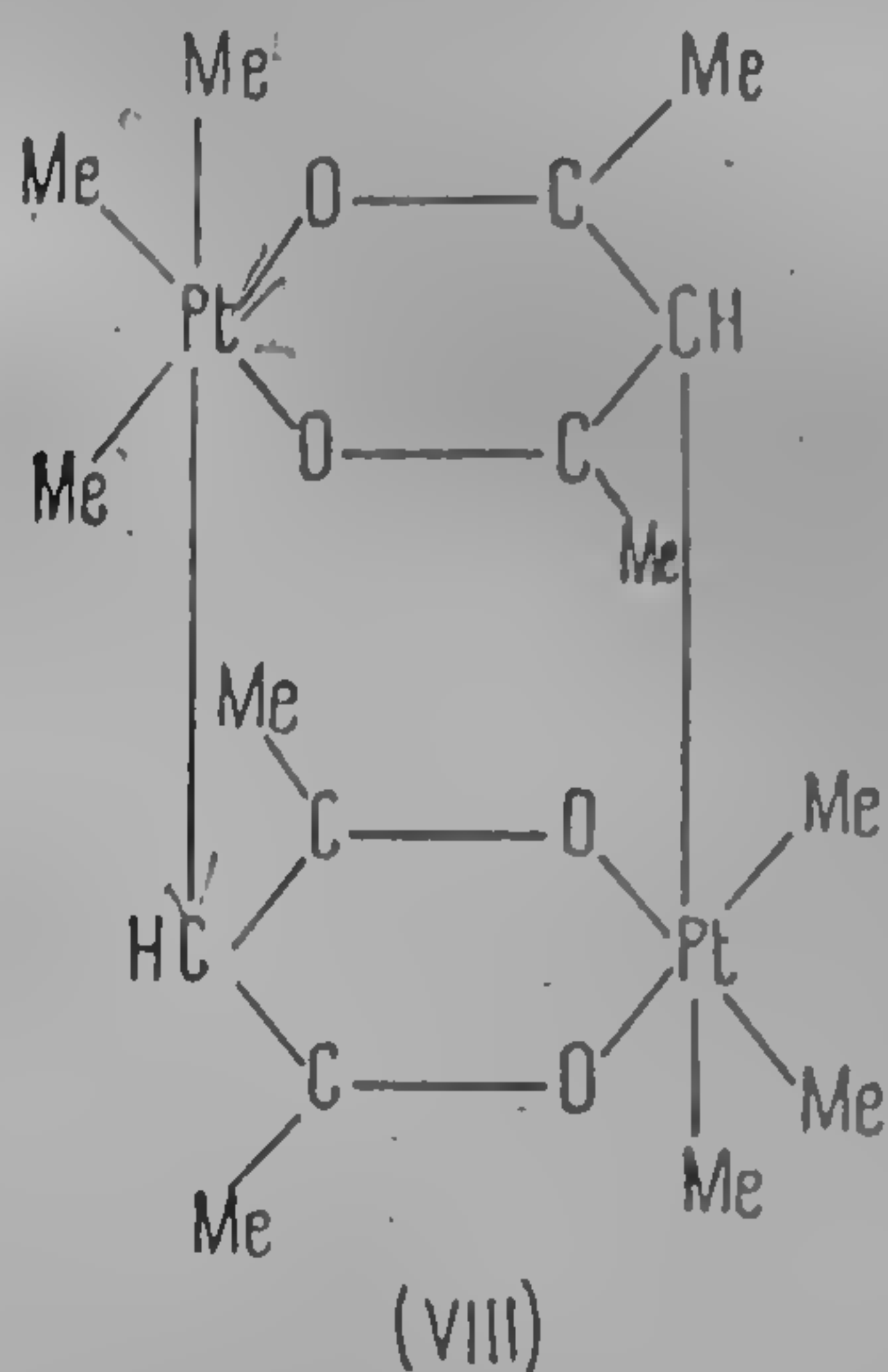
Determinările structurale efectuate asupra trimerului $[\text{Ni}(\text{acac})_2]_3$ și tetramerului $[\text{Co}(\text{acac})_2]_4$ au procurat exemple ale unui alt mod de coordonare al acetilacetonei, tot ca sistem coordonat prin oxigen, în care însă un atom de oxigen servind ca o grupare de punte între doi ioni metalici este tricoordinat.

Dacă structura I reprezintă modul normal de coordonare al β -dicetonelor, structura II și în special III, nu numai că sînt mult mai puțin frecvente, dar sînt, în general, limitate la un număr extrem de restrîns de ioni metalici centrali, practic pînă în momentul de față, la platină.

Determinări structurale cu raze X, efectuate recent asupra unor combinații ale platinei bi- și tetravalente, au stabilit un mod diferit de coordinare al acetilacetonei și anume prin atomul de carbon 3.

Formulele empirice ale unor combinații ale platinei tetravalente, conținând acetilacetona, indică pentru ionul central, un număr de coordinație diferit de șase. Astfel, de exemplu, combinația $\text{Me}_3\text{Pt}(\text{acac})$ ar indica la prima vedere o structură pentacoordinată. Swallow și Truter [28] au stabilit că această combinație constă în realitate din molecule dimere, în care ionul metalic central este hexacoordinat, fiind legat la trei grupe metil, doi atomi de oxigen ai unei β -dicetone chelate și la atomul de carbon al „metilenului activ” al celeilalte β -dicetone.

Dimerul $[\text{Me}_3\text{Pt}(\text{acac})]_2$ care conține deci anionul acac^- coordonat atât prin oxigen cât și prin carbon reacționează cu dipiridilul, condiții în care se rup legăturile Pt-O, dar se menține legătura Pt-C. Rezultatul acestei reacții este compusul $[\text{Me}_3\text{Pt}(\text{acac}) \text{dipy}]$ în care acetilacetona funcționează ca o grupare monodentată, după cum indică formulele de mai jos:



Coordinarea acetilacetonei numai prin carbonul 3, în combinația cu structura IX, a fost confirmată prin determinarea structurii cristaline de către Swallow și Truter [28]. Pe această cale s-a stabilit că molecula acestei combinații este monomeră, atomul metalic central fiind într-o înconjurare octaedrică realizată de cele trei grupe metil, doi atomi de azot și atomul de carbon al grupării „metilen activ” a β -dicetonei.

Spre deosebire de combinațiile în care funcționează ca ligand bidentat, în această combinație, β -dicetona nu este plană, iar grupările carbonil au poziții diferite față de legătura Pt—CH.

Această combinație constituie primul exemplu al unei β -dicetone, funcționând ca ligand monodentat coordonat prin carbon. Preferința de coordinare a platinei la atomul de carbon activ față de atomii de oxigen ai carboni-

lului poate să explice comportarea acestui element ca un catalizator de hidrogenare al legăturilor duble C—C, față de legăturile duble C—O.

Cercetări cu raze X, efectuate asupra combinației $K[Pt(acac)_2Cl]$ [29], au stabilit prezența unui anion $acac^-$, coordonat prin oxigen și a celuilalt prin carbon, ceea ce asigură structura tetracoordinată, caracteristică platinei bivalente.

Această combinație a fost preparată de Werner, care pentru a menține numărul de coordinație patru al platinei a propus o structură în care unul din anionii acetilacetonei să fie coordonat numai printr-unul din atomii de oxigen.

Pe lângă aceasta, Werner a mai preparat și alte combinații ale platinei bivalente cu acetilacetona, și anume $[Pt(acac)_2]$, $K[Pt(acac)Cl_2]$ și $Na_2[Pt(acac)_2Cl_2] \cdot 5H_2O$.

Printr-o modificare a metodei de preparare, Lewis și colaboratorii [30] au izolat alte două combinații înrudite cu acestea, și anume $K[Pt(acac)_3]$ și $Na_2[Pt(acac)_2Br_2] \cdot 2H_2O$, iar Gibson și colaboratorii [31] au preparat o serie de combinații analoge cu formula generală $K[Pt(dicetonă)_2X]$, unde dicetona poate fi trifluoroacetilacetona și benzoilacetona, iar X^- clor sau brom.

Deși pentru un număr mare de combinații complexe ale metalelor tranziționale — în general trivalente — cu aceste ultime β -dicetone [14], studiile spectroscopice indică coordinarea lor ca liganzi bidentați cu atomi donori oxigen, combinațiile preparate de Gibson și colaboratorii par a conține β -dicetona legată prin carbon.

Dacă formularea structurală a combinațiilor $[Pt(acac)_2]$ și $K[Pt(acac)Cl_2]$ este relativ simplă — admițând ca acetilacetona funcționează ca ligand bidentat cu atomi donori oxigen — formularea combinațiilor $K[Pt(acac)_3]$ și $Na_2[Pt(acac)_2X_2]$ cu menținerea aceleiași structuri este mult mai dificilă.

Pentru atribuirea modului de coordinare al β -dicetonelor în această serie de combinații ca și în scopul stabilirii unui criteriu pentru punerea în evidență a legăturilor metal-carbon, Lewis și colaboratorii [30] au studiat spectrele IR și spectrele de r.m.n. ale acestor combinații.

Folosirea unor asemenea metode în atribuirea modului de coordinare al β -dicetonei, se bazează pe faptul că în ipoteza unei legături metal-carbon se pot prevedea modificări în spectrul IR al combinației respective în domeniul vibrației de valență C—H, ca și în spectrul de r.m.n. în domeniul de absorbție al protonilor respectivi. Frecvențele de vibrație ale carbonilului pot fi, de asemenea, afectate, deoarece în aceste condiții, vibrațiile respective vor fi mai apropiate de acelea corespunzătoare formei cetonice a β -dicetonei.

În cele ce urmează vor fi prezentate unele date obținute din studiul spectrelor de r.m.n. și IR pe baza cărora este posibilă atribuirea modului de coordinare al β -dicetonei în combinațiile respective.

În general, pentru o combinație complexă conținând ca ligand acetilacetona, absorbția protonică apare în două regiuni, una atribuită protonilor grupărilor metil terminale, iar a doua protonului de la carbonul 3.

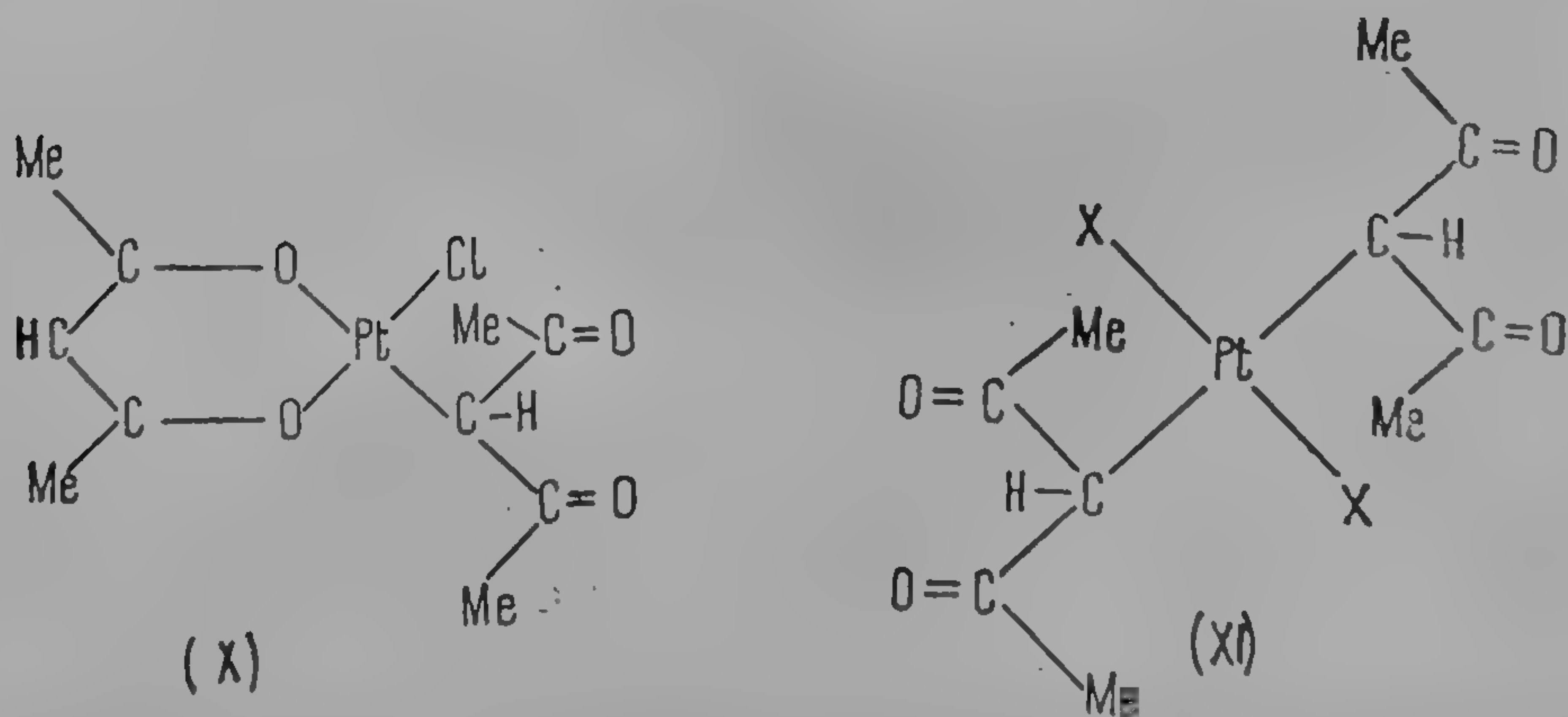
În spectrele combinațiilor $[\text{Pt}(\text{acac})_2]$ și $\text{K}[\text{Pt}(\text{acac})_2\text{Cl}]$ apare o singură rezonanță a protonilor 3—CH cu constante de cuplare mici ($J_{\text{Pt}-\text{H}} \sim 5$). Spre deosebire de aceasta, în spectrul combinației $\text{K}[\text{Pt}(\text{acac})_2\text{Cl}]$ apar două semnale atribuite acestor protoni dintre care unul prezintă o scindare mare, de 120 c./s, iar al doilea o scindare de numai 2 c./s. Primul semnal este atribuit protonului grupării acetilacetonă legată prin carbon, iar al doilea, grupării legate prin oxigen. Această atribuire este justificată de faptul că, în general, mărimea scindării printr-un nucleu depinde de numărul de atomi intermediari între cele două nuclee care interacționează.

Datorită acestui fapt se poate prevedea o constantă de cuplare mult mai mare pentru protonul de la carbonul 3, în combinațiile complexe în care anionul acetilacetonei este legat prin carbon, decât în combinațiile în care acest anion este legat prin oxigen. În felul acesta, cuplarea spin-spin între ionul central de platină și proton poate fi deosebit de utilă în stabilirea legăturii metal-carbon, în combinațiile de acest tip.

În spectrul combinației considerate sînt observate, de asemenea, două grupe de protoni metil cu constante de cuplare ușor diferite. Aceasta se explică prin faptul că protonii metil ai grupării legate prin carbon absorb diferit de aceia ai grupării legate prin oxigen.

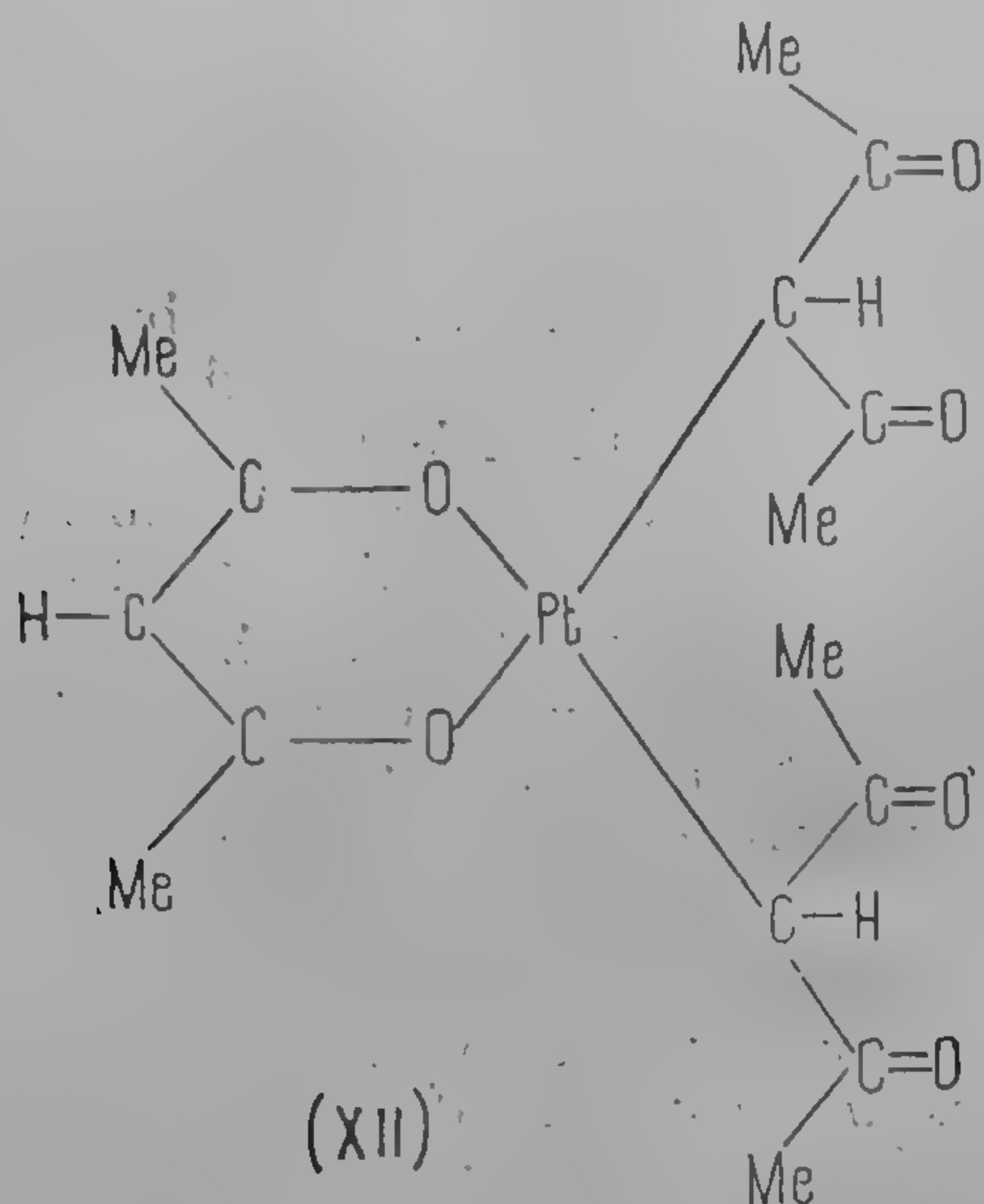
Aceste rezultate sînt compatibile cu o structură de tipul X; structură stabilită de altfel și prin determinări cu raze X.

Pentru combinațiile cu formula $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{acac})_2\text{X}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$) parametri spectrali r.m.n. — constanta de cuplare, deplasarea chimică pentru protonii grupării metil — ca și apariția unei singure rezonanțe metil indică echivalența grupărilor metil din punct de vedere al înconjurării și în consecință legarea prin carbon a ambelor grupări acetilacetonă (structura XI). (Din cauza instabilității soluțiilor acestor combinații nu s-a putut determina constanta de cuplare pentru protonul 3—CH.)

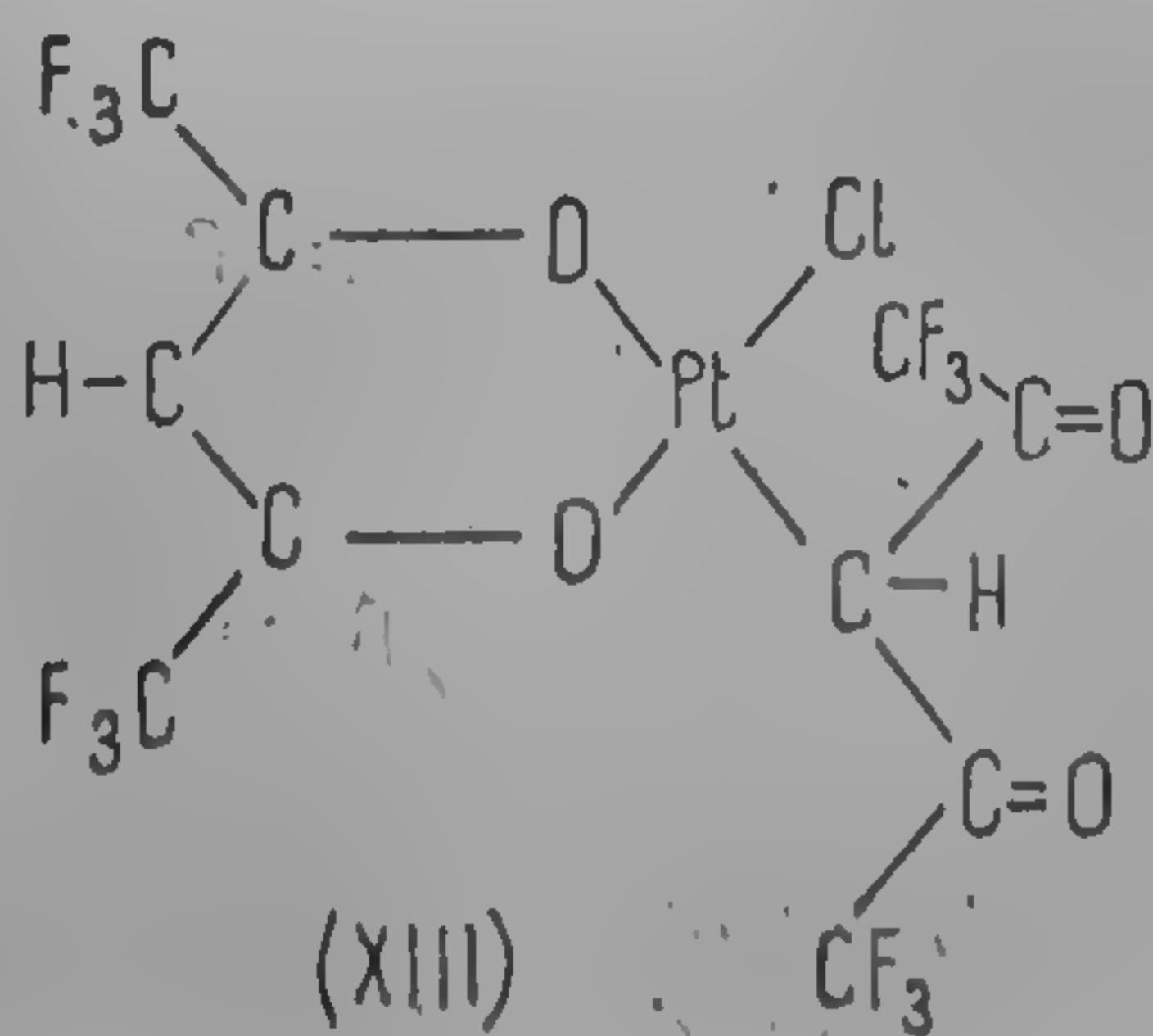


Spectrul de r.m.n. al combinației $\text{K}[\text{Pt}(\text{acac})_3]$ arată două grupe de rezonanțe atribuite protonilor metil și două atribuite protonilor 3—CH. Raportul

intensităților celor două benzi atribuite protonilor 3—CH este de 2:1 componenta de intensitate mai mare fiind caracterizată și printr-o constantă de cuplare mare, $I_{Pt-H} \sim 120$ c./s. Aceste date indică prezența a două grupe acetilacetonă legate prin carbon și a uneia legată prin oxigen, cum se indică în structura XII.



Caracteristica spectrelor de r.m.n. ale combinațiilor $K[Pt(tfac)_2X]$ ($X=Cl^-$, Br^-) este prezența unei perechi de semnale distincte, la fel de intense, atribuite protonilor metil și a două rezonanțe atribuite protonilor 3—CH. Compararea parametrilor spectrali r.m.n. obținuți pentru aceste combinații—deplasări chimice, rapoarte de intensitate și constante de cuplare, în special pentru protonii 3—CH—cu aceia obținuți pentru combinația $K[Pt(acac)_2Cl]$, indică prezența a două grupe trifluoroacetilacetonă, diferit coordinate (structura XIII).



Datorită faptului că modul de coordinare al acestor liganzi determină modificări caracteristice în spectrele IR ale combinațiilor respective, aceste spectre au fost, de asemenea, folosite în acest scop.

Regiunile în care aceste modificări sînt suficient de importante pentru a permite atribuirea modului de coordinare al ligandului, sînt acelea în care absorbția este atribuită modurilor de vibrație C-H, C=O ca și regiunea frecvențelor joase unde apare o bandă atribuită vibrației de valență metal-ligand, a cărei poziție este diferită în funcție de natura atomului donor al ligandului, adică în funcție de formarea unei legături Pt-C sau Pt-O.

Pentru regiunea de absorbție atribuită vibrației de valență C-H se prevăd două grupe de benzi una corespunzătoare protonului 3-CH iar a doua protonilor metil. Pentru o β -dicetonă coordinată prin oxigen, absorbția datorită vibrației de valență 3-CH este situată deasupra lui $3\,000\text{ cm}^{-1}$, în timp ce pentru cazul coordinării prin carbon această frecvență este situată sub $3\,000\text{ cm}^{-1}$, în concordanță cu caracterul mai puțin „aromatic” al protonilor în aceste sisteme.

Folosirea frecvențelor corespunzătoare vibrației de valență C=O se bazează pe următoarele considerente. În combinațiile în care anionul β -dicetonei este coordinat prin oxigen, absorbția ar putea să apară la frecvențe mai joase, decît în combinațiile în care ligandul este coordinat prin carbon — datorită unei contribuții mai mari a formei cetonice în ultimele combinații.

Această comportare ar fi în concordanță cu un ordin de legătură C-O mai scăzut în forma enol, ceea ce corespunde unei scăderi a frecvenței respective. Cu toate acestea, absența unor frecvențe mai înalte, în această regiune, nu exclude posibilitatea coordinării prin carbon, deoarece β -dicetona ar putea fi și în acest caz stabilizată în întregime în forma enolică.

Din cele de mai sus reiese că modificările în spectrele IR ale acestor combinații, în domeniul vibrațiilor de valență C-H și C-O, pot fi afectate considerabil de izomerizarea ceto-enol în β -dicetona coordinată prin carbon. Datorită acestui fapt, regiunea de frecvențe joase pare să fie cea mai indicată pentru atribuirea modului de legare al acestor liganzi. Pentru combinațiile conținînd β -dicetona coordinată prin oxigen, apar în această regiune benzi caracteristice legăturii Pt-O cuprinse între 350 și 500 cm^{-1} , iar pentru combinațiile în care ligandul este coordinat prin carbon, apar benzi între 500 și 600 cm^{-1} , corespunzătoare vibrației de valență Pt-C.

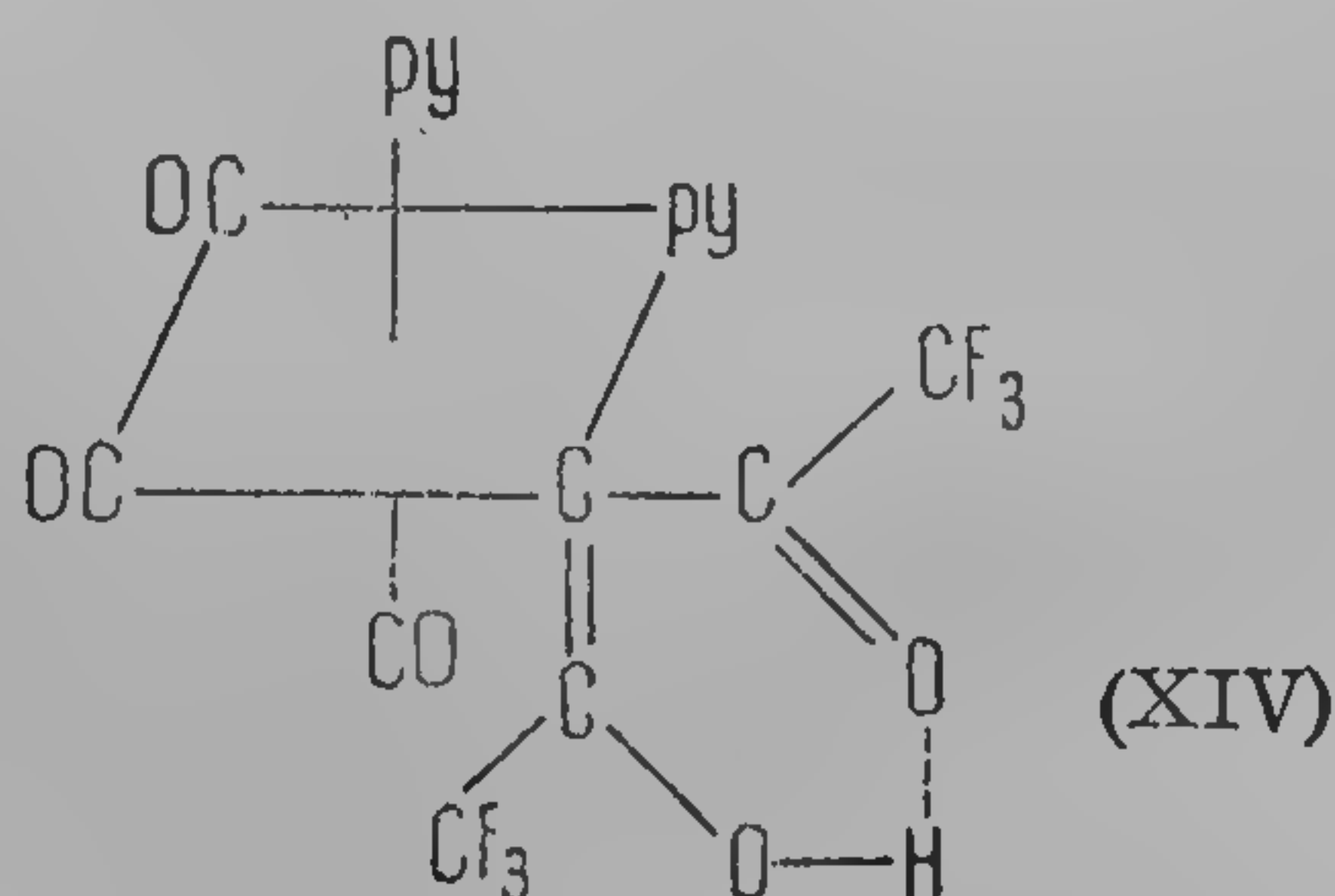
Din cele de mai sus reiese că o bandă carbonil, de frecvență înaltă ($1\,670$ – $1\,710\text{ cm}^{-1}$), o frecvență corespunzătoare vibrației de valență C-H sub $3\,000\text{ cm}^{-1}$, împreună cu banda din regiunea metal-carbon indică o legătură prin carbon, în timp ce o frecvență carbonil mai joasă (circa $1\,600\text{ cm}^{-1}$) o frecvență C-H deasupra lui $3\,000\text{ cm}^{-1}$ ca și o frecvență corespunzătoare vibrației metal-oxigen în domeniul frecvențelor joase indică legătura prin oxigen.

Spectrele IR au fost, de asemenea, folosite pentru stabilirea modului de coordinare al trifluoroacetilacetonei și benzoilacetonei în combinațiile $\text{K}[\text{Pt}(\text{dicetonă})_2\text{X}]$, analoge celor cu acetilacetona.

Pentru fiecare combinație, absorbția în regiunea frecvențelor carbonil indică prezența unui ligand legat prin oxigen și a unuiia stabilizat în forma cetonică — coordonat prin carbonul 3.

Regiunea de frecvențe joase a spectrului IR s-a dovedit și pentru aceste combinații un criteriu foarte indicat pentru atribuirea modului de coordinare. Apariția unor benzi la $500-600\text{ cm}^{-1}$ a fost atribuită vibrației de valență Pt-C, iar benzile de la frecvențe mai joase ($\sim 440\text{ cm}^{-1}$) au fost asociate cu vibrația de valență Pt-O.

Wojcicki și colaboratorii [32] semnalează o combinație interesantă, derivată de la carbonilul de mangan, anume $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{py}_2(\text{hfac})$, care pare să reprezinte prima combinație în care această β -dicetonă substituită funcționează ca un ligand monodentat coordonat prin carbonul 3.



Pe baza datelor spectrale IR a fost propusă structura XIV.

Din cele indicate mai sus reiese în mod clar posibilitatea β -dicetonelor de a se coordina atât prin oxigen, ca liganzi bidentați cât și prin carbon ca liganzi monodentați.

În legătură cu această comportare este interesant de menționat că în sistemele în care legătura apare prin oxigen, β -dicetona este coordonată în forma enolică, în timp ce în sistemele în care se stabilește legătura metal-carbon, studiate până acum, β -dicetona este stabilizată în forma cetonică.

Fără îndoială că la determinarea modului de coordinare al unei β -dicetone pot contribui mulți factori și este posibil — ca de altfel în toate cazurile în care apar situații analoge — ca preferința pentru un mod de legare, față de celălalt, să depindă de o diferență mică de energie, între termeni mari de energie.

S-a constatat, în general, că nemetalele — halogeni, sulf, selen, telur — dau cu β -dicetonele derivați substituiți la carbon, în timp ce metalele folosesc mai ales atomi de oxigen. Acest lucru a condus la concluzia că un factor care ar putea avea o contribuție în determinarea modului de legare al β -dicetonei este electronegativitatea grupei care se leagă. O electronegativitate mare pare să favorizeze substituția la carbon.

Deoarece s-a stabilit că electronegativitatea elementelor din a treia serie tranzițională este mult mai mare decât s-a considerat inițial, formarea legăturilor metal-carbon în aceste combinații poate fi parțial atribuită acestui factor.

După cum s-a menționat mai sus, β -dicetonele pot funcționa ca liganzi monodentați și prin intermediul electronilor π .

În cele ce urmează vor fi discutate combinațiile în care apare acest tip de legătură.

Combinațiile $K[Pt(acac)_2X]$ ($X=Cl^-$ sau Br^-), care după cum s-a stabilit conțin o grupare acetilacetonă legată prin carbon și alta legată prin oxigen, reacționează cu acizii puternici, conducând la compuși de culoare galbenă, care corespund formulei $H[Pt(acac)_2X]$. Acești „acizi” sînt substanțe sensibile la lumină, greu solubile în apă, dar solubile în solvenți organici. Prin ședere prelungită, sau la fierbere în soluție benzenică pierd acetilacetonă și formează produși polimeri de culoare roșie greu solubili $[Pt(acac)X]_n$, ale căror spectre IR indică numai legături prin oxigen.

În complexii „acizi”, gruparea acetilacetonă inițial monodentată, legată prin carbon se rearanjează comportîndu-se ca un ligand nesaturat.

Faptul că prin reacția cu baza corespunzătoare, complexul „acid” refacă sarea de potasiu inițială, arată că rearanjarea suferită de această grupare nu este importantă.

Pentru stabilirea modului de coordonare al acetilacetonei în combinațiile $H[Pt(acac)_2X]$ s-a folosit spectroscopia IR și r.m.n. (33) — în atribuirea spectrelor fiind folosiți derivații deuteriați.

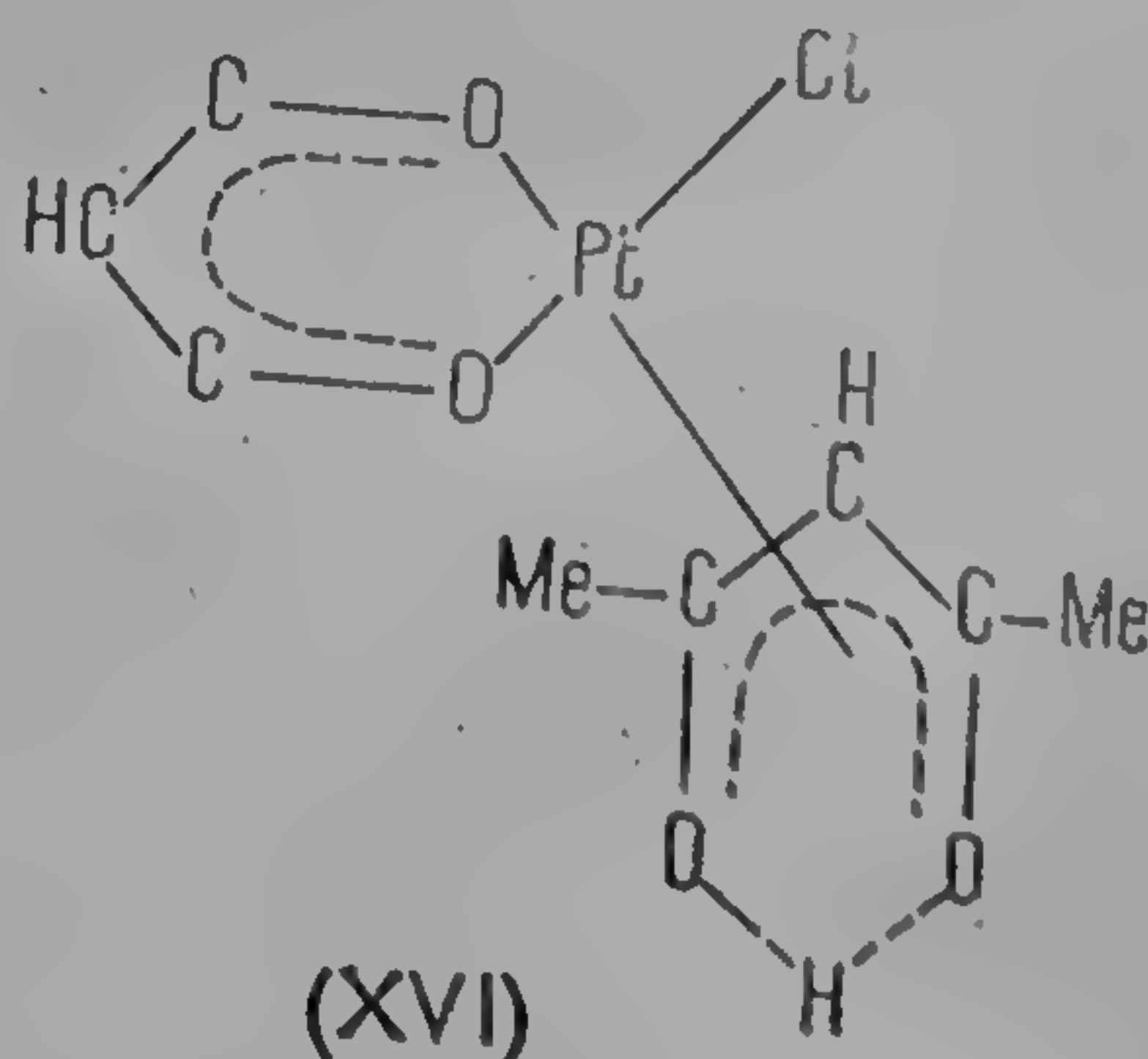
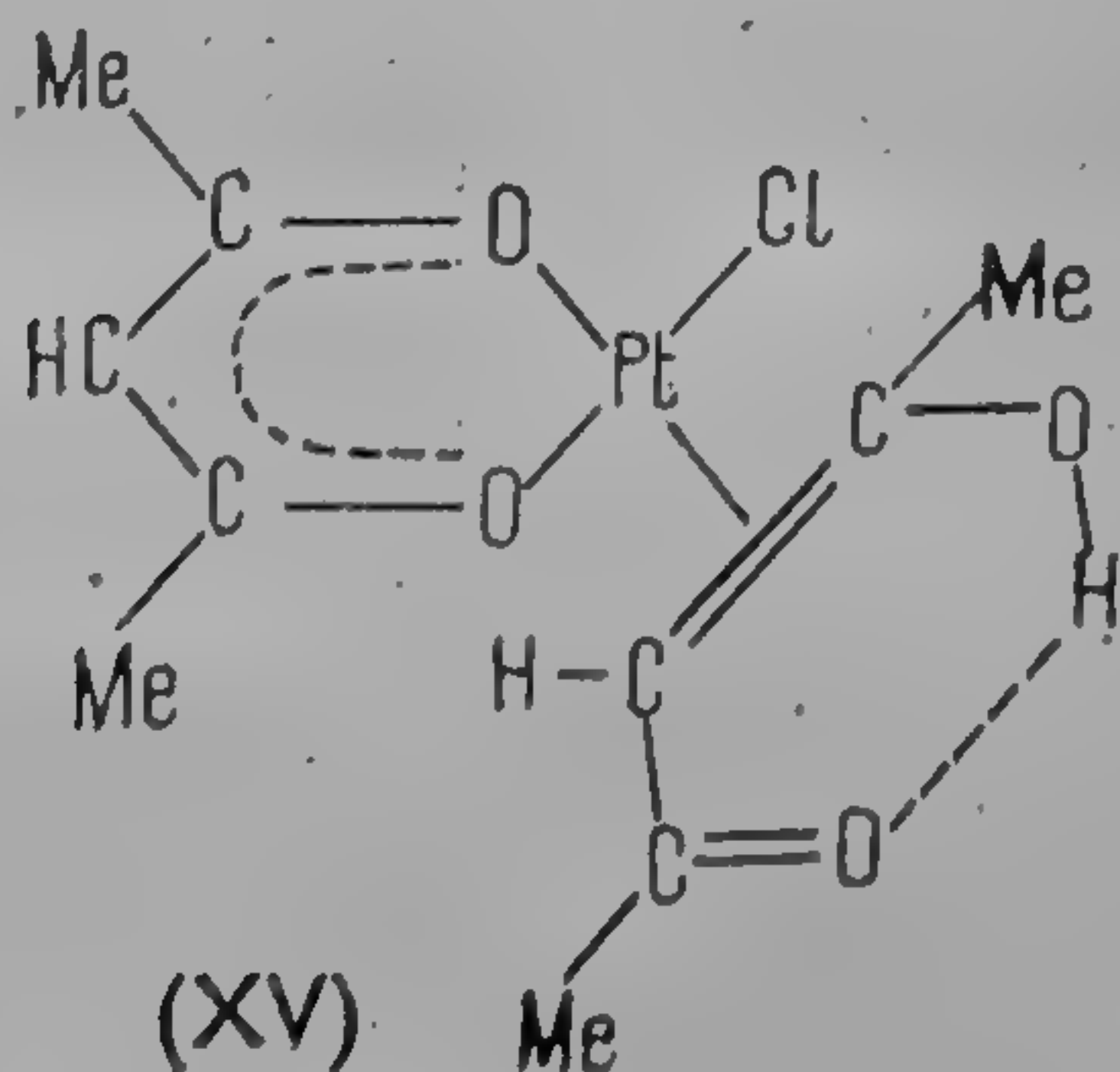
Spectrul IR al cloro-derivatului arată o bandă slabă foarte largă în regiunea $3\ 100\text{ cm}^{-1}$ care poate fi atribuită unei vibrații O-H și a cărei poziție și formă indică o legătură de hidrogen puternică.

În regiunea frecvențelor joase se constată absența benzilor, atribuite vibrației Pt-C, în sarea de potasiu originală, în schimb sînt observate o serie de frecvențe noi, mai slabe, atribuite, în general, grupării nelegate prin oxigen.

Aceste date arată că structura acetilacetonei coordonate prin carbon a fost modificată.

Datele de r.m.n. procură, de asemenea, cîteva informații importante pentru rezolvarea structurii acestor combinații, și anume în molecula de acetilacetonă, necoordinată prin oxigen, grupările metil sînt într-o înconjurare simetrică față de restul moleculei, iar protonul participă la o legătură de hidrogen puternică.

Datele spectrale IR și r.m.n. care indică pe lîngă o grupare acetilacetonă legată prin oxigen, un tip diferit de legătură metal-acac, pentru cea de-a doua grupare, pot fi interpretate pe baza structurilor:



Prima structură corespunde coordinării acetilacetonei în mod asemănător unei olefine, pe când a doua reprezintă comportarea acesteia ca un sistem π delocalizat.

Cu toate acestea, echivalența protonilor metil care rezultă din spectrul de r.m.n., pare să favorizeze structura XVI.

Reactivitatea acetilacetonei coordinate

Stabilitatea mare a chelaților metalici cu β -dicetone, față de aceea a altor chelați a fost explicată inițial pe baza „aromaticității” acestor cicluri chelate.

Valabilitatea acestei explicații a fost ulterior discutată de o serie de cercetători. Folosind argumente bazate pe reactivitatea chimică a acetilacetonatilor metalici, Collmann și colaboratorii [34] consideră că în descrierea comportării chimice a acetilacetonatilor este mai indicat termenul „cavsi-aromatic”.

În general, coordinarea unei molecule organice la un ion metalic central poate să determine modificări radicale în reactivitatea ei chimică.

Aceste modificări pot fi determinate de schimbarea — în urma coordinării — a distribuției electronice în molecula respectivă, de legarea prin coordinare a unui centru activ din punct de vedere chimic al moleculei, sau de faptul că în urma coordinării molecula organică poate adopta o formă stereochemică specifică.

Reactivitatea chimică a acetilacetonei coordinate a stimulat un număr mare de cercetări.

Rezultatele obținute în acest sens au stabilit că acetilacetonatii metalici suferă ușor reacții de substituție la carbonul central al ciclurilor chelate, cu o varietate de reactivi electrofili, comportarea chimică prevăzută pentru sisteme aromatice reactive.

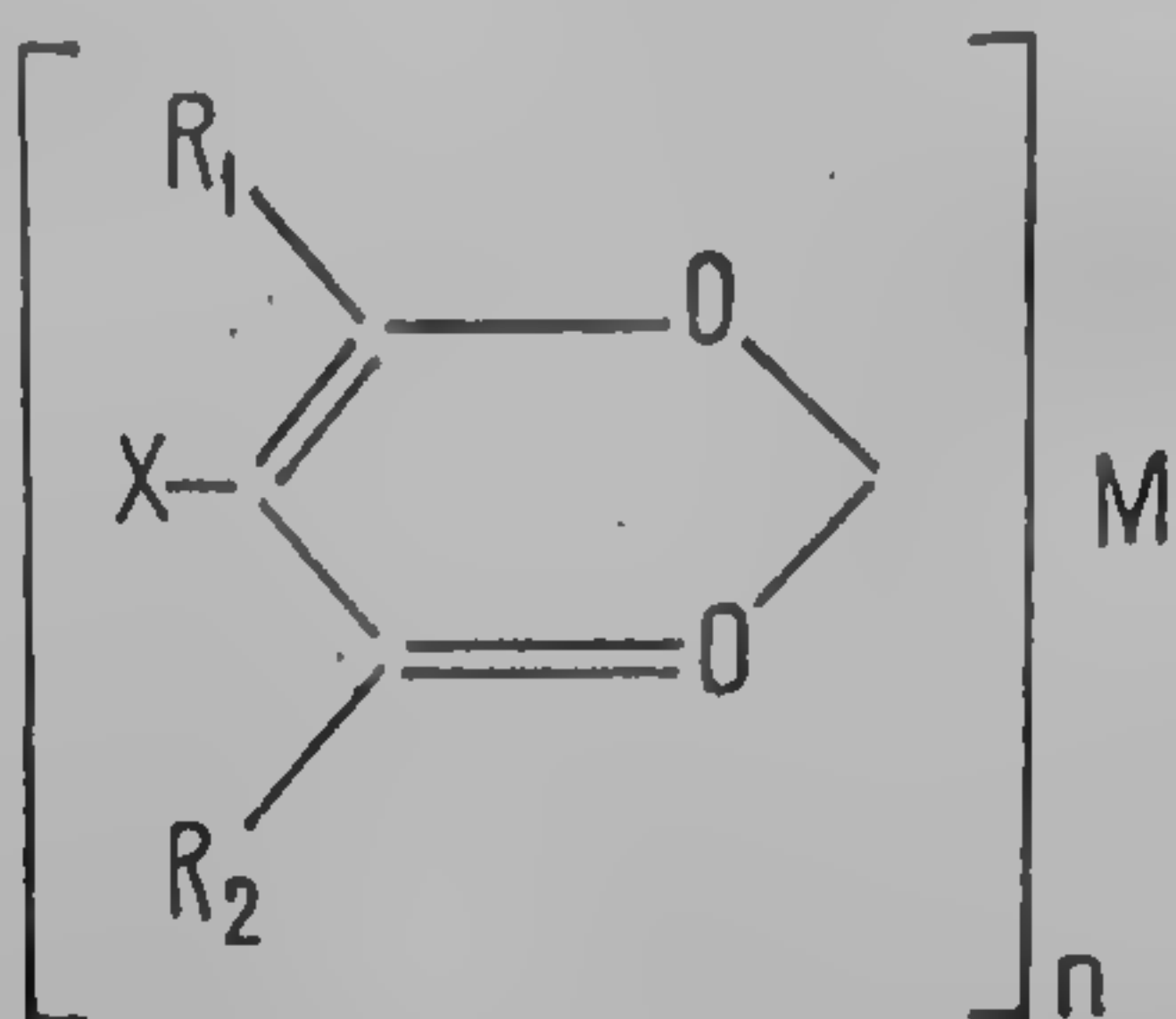
Aceste reacții de substituție ale atomului de hidrogen, legat direct la ciclu, prezintă un deosebit interes.

Pe lângă faptul că pe această cale se pot obține informații asupra structurii electronice a ciclului, reacțiile de substituție de acest tip pot conduce la compuși chelați noi.

Importanța acestui ultim aspect reiese din faptul că substituția hidrogenului legat direct la ciclu într-un acetilacetonat prin grupări funcționale reactive, ar conduce la chelați polifuncționali indicați pentru prepararea polimerilor.

Collmann [34] descrie o serie de reacții de substituție — nitrare și formilare — ale acetilacetonatilor de crom, cobalt și rodii trivalenți. Derivații astfel obținuți au fost caracterizați prin spectrele lor IR și de r.m.n. Au fost, de asemenea, studiate reacțiile unor acetilacetonatii ai metalelor bivalente cu N_2O_4 , clorură de nitrosil și ionul nitrit [35].

Kluiber [36] descrie prepararea unor derivați substituiți de forma:



unde $n=2$ sau 3

$X = -\text{SCl}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{SCN}$

Dintre aceștia interesanți sînt derivații în care $X = -\text{SCl}$, care se obțin prin reacția dintre acetilacetonatul metalic și diclorură de sulf, deoarece pot suferi o conversie ulterioară. Astfel, aceste combinații reacționează ușor cu diverși reactivi, ca: amine, fenoli, olefine, tiocianați.

Pornind de la ideea că valorile momentelor electrice ale grupărilor C-Cl și C-NO₂ sînt sensibile la natura atomului de carbon ($C_{\text{alif}}-\text{Cl}$, $\mu=1,93$ D; $C_{\text{alif}}-\text{NO}_2$, $\mu=3,2$ D; $C_{\text{arom}}-\text{Cl}$, $\mu=1,57$ D; $C_{\text{arom}}-\text{NO}_2$, $\mu=4,0$ D), Brook și Freiser [37] întreprind un studiu asupra momentelor electrice ale unor acetilacetonați de crom substituiți. Astfel de studii ar putea procura informații suplimentare asupra naturii ciclului chelat în combinațiile considerate.

Valoarea momentului electric, calculat din date de polarizare dielectrică, pentru chelatul mono-nitro de 3,99 D, este mult mai aproape de valoarea observată pentru cazurile în care gruparea NO₂ este legată la un atom de carbon aromatic, decît de valoarea observată pentru un atom de carbon alifatic. Această constatare este în concordanță cu ipoteza despre caracterul aromatic sau pseudoaromatic al ciclurilor chelate respective.

Cu toate acestea, valoarea 1,73 D, găsită pentru chelatul mono-clorurat este intermediară între valorile pentru cele două cazuri (alifatic și aromatic).

Acetilacetonați metalici ca liganzi

Pe lîngă metodele spectroscopice discutate mai sus, prezența grupărilor carbonil libere în molecula unei β -dicetone coordinate prin carbon poate fi pusă în evidență și pe cale chimică.

Datorită faptului că atomii de oxigen necoordinați ai unei astfel de grupări sînt centre donoare potențiale, în condițiile unei orientări cis a acestor grupări, anionii complecși respectivi pot funcționa ei înșiși ca liganzi bidentati față de alți ioni metalici,

Werner a observat că soluțiile combinației $K[Pt(acac)_2Cl]$ formează precipitate colorate cu o serie de ioni metalici, nu a făcut însă nici o apreciere referitoare la natura acestor combinații.

Studiind reacția ionilor complecși $[Pt(acac)_2X]^-$ ($X=Cl^-, Br^-$) și $[Pt(acac)_3]^-$ cu o varietate de săruri ale metalelor bivalente, Lewis și Oldham [31] au preparat două serii de combinații complexe, și anume $M[Pt(acac)_2X]_2$, unde $M^{2+}=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pd, VO$ sau UO_2 și $M[Pt(acac)_3]_2$, unde $M^{2+}=Mn, Fe, Co, Cu, Cd$ sau Pd .

Informații asupra modului de legare al acestor liganzi în combinații complexe de tipurile indicate mai sus au fost obținute din spectrele lor r.m.n. și IR.

O primă concluzie la care se poate ajunge din studiul spectrelor unor combinații de forma $M[Pt(acac)_2X]_2$ este că prin coordinare, ligandul $[Pt(acac)_2Cl]^-$ nu suferă modificări importante în ceea ce privește legăturile în jurul atomului central de platină. Spectrele indică cele două perechi de protoni metil și protoni 3-CH, observate și în ligandul „liber”. Scindarea protonului 3-CH al grupării legată prin carbon este micșorată puțin la coordinare, dar valoarea ei mare indică legătura C—Pt. Coordinarea lasă neafectată deplasarea chimică a protonului 3-CH al anionului coordonat prin oxigen, dar modifică această deplasare pentru protonul grupării legate prin carbon.

Spectrele IR ale acestor combinații indică coordinarea anionului $[Pt(acac)_2X]^-$ prin atomii de oxigen ai grupării acetilacetona legată prin carbon la platină.

Prezența în spectrele acestor combinații, a frecvențelor acetilacetonei coordinate la platină prin oxigen, arată că această porțiune a moleculei nu a fost afectată prin coordinarea ligandului. Cea mai importantă modificare observată în spectrele acestor combinații — ca o consecință a coordinării — este deplasarea benzii atribuită „carbonilului liber” de la 1695 cm^{-1} la 1624 cm^{-1} , ceea ce indică coordinarea metalului la grupele carbonil ale acetilacetonei, coordonată prin carbon în ligandul „liber”.

Modificările observate în spectrele combinațiilor $M[Pt(acac)_3]_2$, față de spectrul sării de potasiu arată că cel puțin una din grupările acetilacetona coordonată prin carbon în ligandul „liber” se leagă, într-un mod asemănător, aceluia discutat pentru ionii $[Pt(acac)_2X]^-$.

Pentru lămurirea stereochemiei acestor combinații au fost studiate proprietățile lor magnetice și spectrele lor electronice. Datele astfel obținute indică o structură hexacoordinată octaedrică.

- [1] Wickenden, A. E. și Krause, R. A. *Inorg. Chem.* 3, 405, (1965).
- [2] Pavkovic, S. F. și Meek, D. W. *Inorg. Chem.* 4, 1091, (1966).
- [3] Cotton, F. A. Soderberg, R. H. și Goodgame, D. M. L. *Inorg. Chem.* 2, 1162, (1963).

- [4] Cotton, F. A. și Soderberg, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2402, (1963).
[5] Lever, A. B. P. *Inorg. Chem.* 4, 1042, (1965).
[6] Curtis, N. F. și Curtis, V. M. *Inorg. Chem.* 4, 804, (1966).
[7] Chatt, J., Duncanson, L. A. și Lewis, J. *J. Chem. Soc.* (1959), 4073.
[8] Goodgame, D. M. L. și Hitchmann, M. A. *Inorg. Chem.* 4, 721, (1965).
[9] Buffagni, S., Valfarino, L. M. și Quagliano, J. V. *Inorg. Chem.* 4, 480, (1964).
[10] Goodgame, D. M. L. și Hitchmann, M. A. *J. Chem. Soc.* (1967), 612.
[11] Joesten, M. D. și Nykerk, K. M. *Inorg. Chem.* 3, 548, (1964).
[12] Popp, C. J. și Joesten, M. D. *Inorg. Chem.* 4, 1418, (1965).
[13] Bullen, G. L., Moson, R. și Pauling, P. *Nature*, 189, 291, (1961).
[14] Fay, R. C. și Piper, T. S. *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 500, (1963); 84, 2303, (1962).
[15] Dunne, T. G. și Cotton, F. A. *Inorg. Chem.* 2, 263, (1963).
[16] Hammond, G. S., Nonhebel, D. C. și Chin-Hua, S. W. U. *Inorg. Chem.* 2, 73, (1963).
[17] Cox, M., Lewis, J. și Nyholm, R. S. *J. Chem. Soc.* (1965), 2840.
[18] Raghava Ray, B. S. V. *Ind. J. Chem.* 4, 143, (1966).
[19] Melby, L. R., Rose, N. J., Abramson, E. și Caris, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* 86, 5117, (1964).
[20] Collman, J. P. și Kittleman, E. T. *J. Am. Chem. Soc.* 83, 3529, (1961).
[21] Martin, B. B. și Fernelius, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* 81, 2342, (1959).
[22] Palmer, R. A., Fay, R. C. și Piper, T. S. *Inorg. Chem.* 3, 875, (1964).
[23] Pike, R. M. și Luongo, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* 87, 1403, (1965); 88, 2972, (1966).
[24] Archer, R. D. și Catsoradis, B. P. *Inorg. Chem.* 5, 1584, (1965).
[25] Boucher, L. J. și Bailar, C. J. *Inorg. Chem.* 3, 589, (1964).
[26] Grove, D. E., Johnson, N. P. și Wilkinson, G. *J. Chem. Soc.* (1965), 490.
[27] Nakamoto, K., Carthy, P. J. și Martell, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* 83, 1272, (1961).
[28] Swallow, A. G. și Truter, M. R. *Proc. Roy. Soc. A.* 245, 205, (1960).
Proc. Chem. Soc. (1961), 166; *Nature*, 195, 1278, (1962).
[29] Figgis, B. N. *Nature*, 195, 1278, (1962).
[30] Lewis, J., Long, R. F. și Oldham, C. *J. Chem. Soc.* (1965), 6740.
[31] Gilson, D., Lewis, J. și Oldham, C. *J. Chem. Soc.* (1966), 1453.
[32] Hartman, F. A., Kilner, M. și Wojcicki, A. *Inorg. Chem.* 6, 34, (1967).
[33] Gilson, D., Lewis, J. și Oldham, C. *J. Chem. Soc.* (1967), 72.
[34] Collmann, J. P. *J. Phys. Chem. Ind.* (1960), 1213.
[35] Djordjevic, C. Lewis, J. și Nyholm, R. S. *J. Chem. Soc.* (1962), 4778.
[36] Klüber, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* 83, 3030, (1961).
[37] Brook, R. H. și Freiser, H. *Inorg. Chem.* 5, 2078, (1966).

2. CHELAȚI METALICI CONȚINÎND LIGANZI CU ATOMI DONORI OXIGEN ȘI AZOT. COMBINAȚII COMPLEXE CU BAZE SCHIFF

a. INTRODUCERE

Combinațiile complexe care vor fi descrise în acest capitol conțin ca liganzi baze Schiff, adică substanțe organice, obținute prin condensarea unei amine primare cu un compus conținând o grupare carbonil activă, și care în consecință se caracterizează prin prezența grupării azometin —RC=N—

Bazele Schiff, care pot funcționa ca liganzi cu proprietăți de coordinare deosebite, conțin, în general o grupare funcțională, de obicei OH, suficient de aproape de locul de condensare, astfel încât prin reacția cu un ion metalic central să se poată forma un ciclu chelat de cinci sau șase membri. Posibilitățile multiple pe care le oferă sinteza unor astfel de sisteme, au permis prepararea unei game foarte variate de liganzi baze Schiff, de cele mai diferite tipuri structurale.

Datorită acestui fapt, bazele Schiff, care ocupă o poziție cu totul specială printre liganzii de chelare, prezintă o gamă foarte variată de posibilități de coordinare la un atom central.

Această comportare este determinată în primul rând de caracterul potențial polidentat al acestor liganzi — au fost preparate baze Schiff bi-, tri-, tetra-, penta- și hexadentate, iar în al doilea rând de faptul că particularitățile structurale și electronice ale acestor liganzi determină stereochemii foarte variate în combinațiile pe care le formează cu diferite metale.

Aceste particularități ale liganzilor baze Schiff au permis prepararea unor serii de combinații complexe cu un metal dat, ale căror proprietăți au putut fi modificate, mai mult sau mai puțin sistematic, în funcție de modificările stereochemice și electronice ale ligandului.

Deoarece dintre combinațiile complexe conținând ca liganzi baze Schiff, acelea cu salicilaldimine au fost cel mai mult studiate, în cele ce urmează vor fi prezentate unele particularități ale combinațiilor complexe conținând ca liganzi salicilaldimine bi- și polidentate.

b. COMBINAȚII COMPLEXE CU SALICILALDIMINE

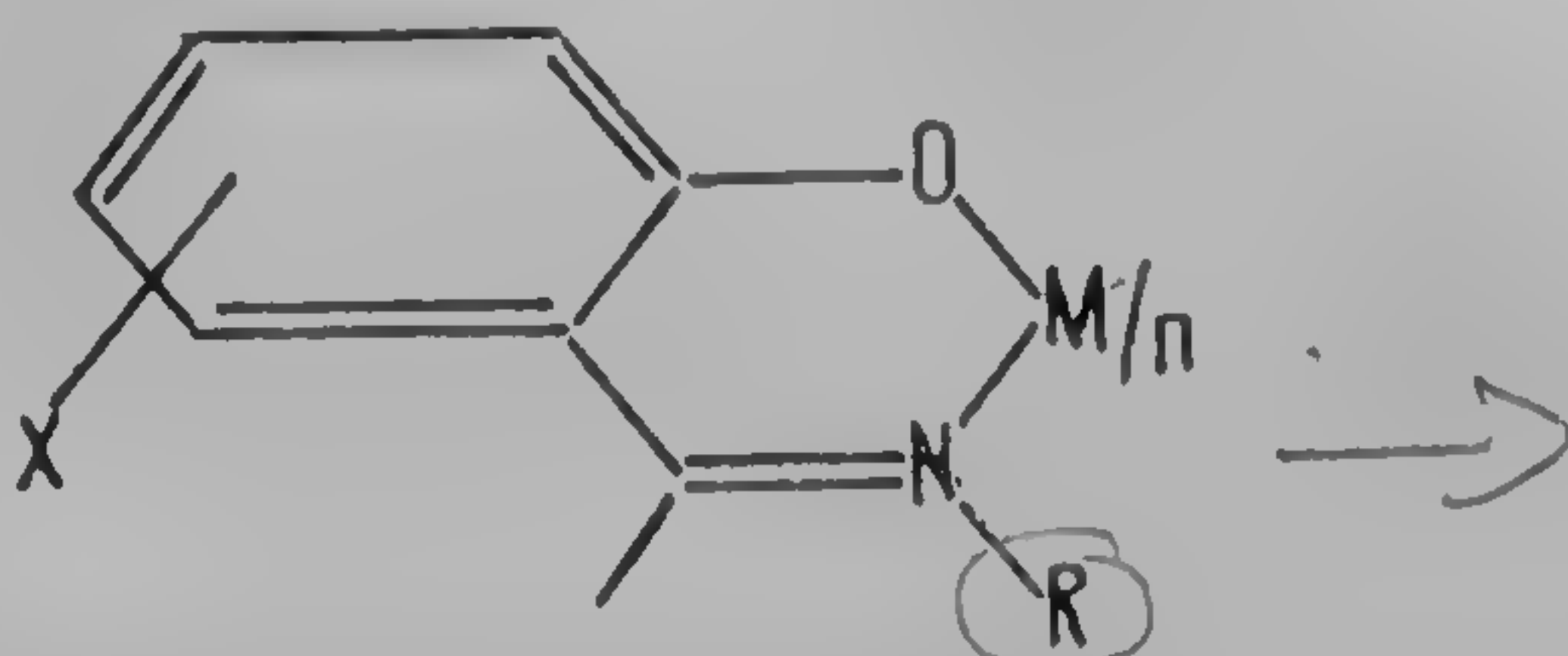
Combinațiile complexe ale metalelor tranziționale cu baze Schiff derivate de la salicilaldehide prezintă un interes considerabil — ceea ce justifică și numărul mare de lucrări efectuate în ultima vreme în acest domeniu — pentru următoarele motive :

— Combinațiile complexe conținând acești liganzi prezintă o varietate mare de structuri de coordinație.

- Unele din aceste combinații există în mai multe modificări cristaline.
- În unele cazuri stereochemia acestor combinații este atât de labilă, încât conduce la configurații moleculare diferite în soluție față de acela în stare solidă.

Această ultimă comportare explică o altă caracteristică a combinațiilor de acest tip, și anume existența, în soluție sau în topitură, a unor echilibre configuraționale între diferitele modificări structurale.

Combinații complexe cu baze Schiff funcționând ca liganzi bidentati. Cele mai simple baze Schiff, care pot funcționa ca liganzi bidentati, sînt acelea care se obțin prin condensarea oxialdehidelor cu amine primare, anume salicilaldimine de forma $o\text{-HOC}_6\text{H}_5\text{-CH=NR}$, unde R poate fi H sau alchil. Combinațiile complexe în care aceste baze Schiff funcționează ca liganzi bidentati pot fi reprezentate schematic ca:



Cu astfel de liganzi au fost obținute combinații complexe cu structura tetra- sau hexacoordinată de la un număr mare de metale tranziționale.

Stereochemia combinațiilor de acest tip general, ca de altfel stereochemia tuturor combinațiilor complexe cu baze Schiff, prezintă o serie de particularități deosebit de interesante. Astfel în unele combinații cu structură tetracoordinată, ionul metalic central manifestă tendința de a-și mări numărul de coordinație efectiv prin interacție cu poziții bogate în electroni ale moleculelor adiacente. Consecința unei asemenea interacții intermoleculare este un proces de asociere. În al doilea rînd, structura moleculară detaliată a acestor combinații depinde de natura substituentului R. Condițiile în care poate avea loc un proces de asociere intermoleculară ca și contribuția acestui efect, la determinarea proprietăților generale ale acestor combinații, au fost discutate la capitolul „Echilibre configuraționale”.

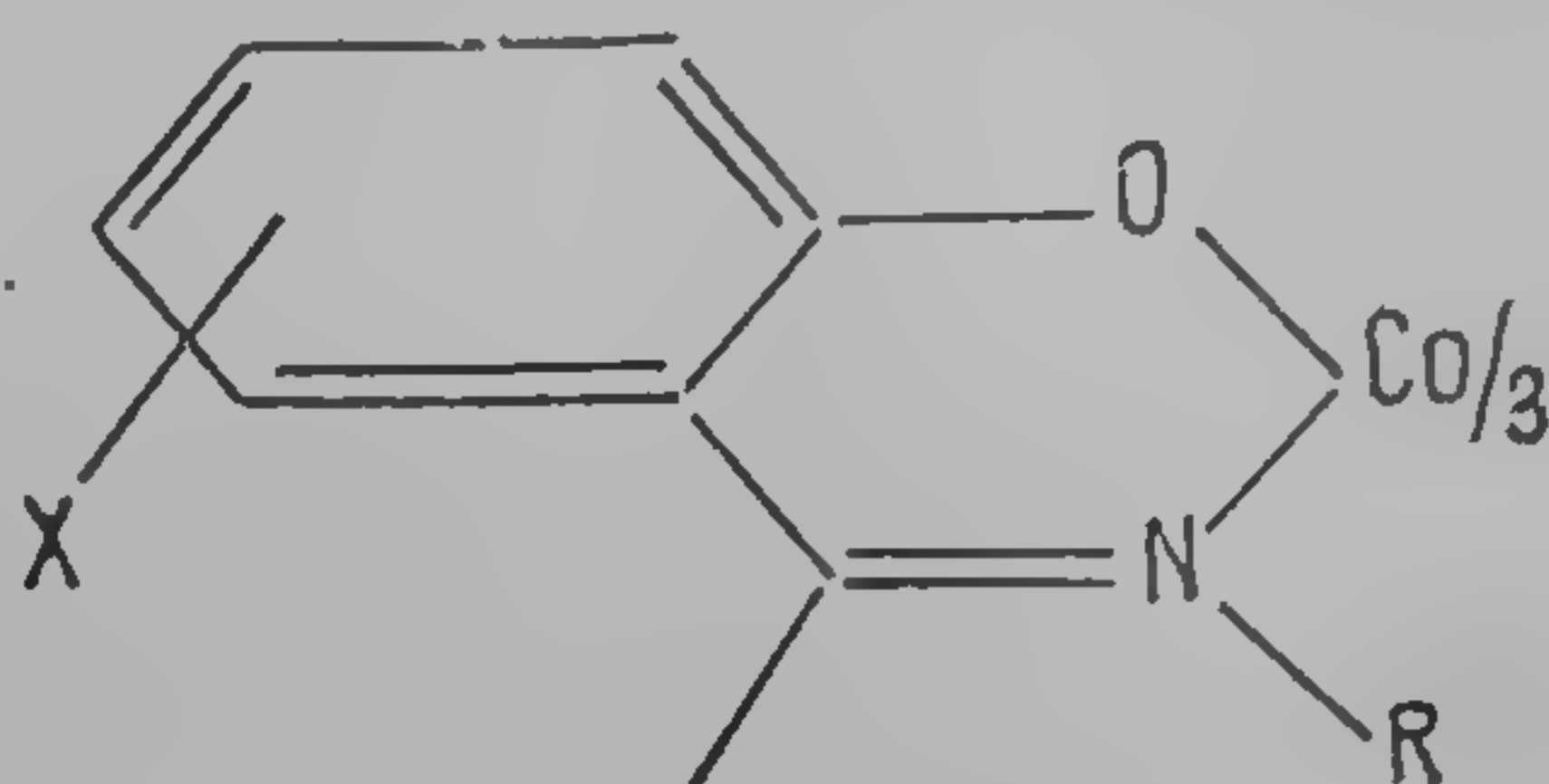
În același capitol s-a arătat, de asemenea, în ce măsură structurile moleculare detaliate ale combinațiilor de acest tip sînt afectate de natura substituenților R și X.

În general, se poate spune că pentru un substituent R puțin voluminos, sistemul respectiv adoptă o configurație trans-plană.

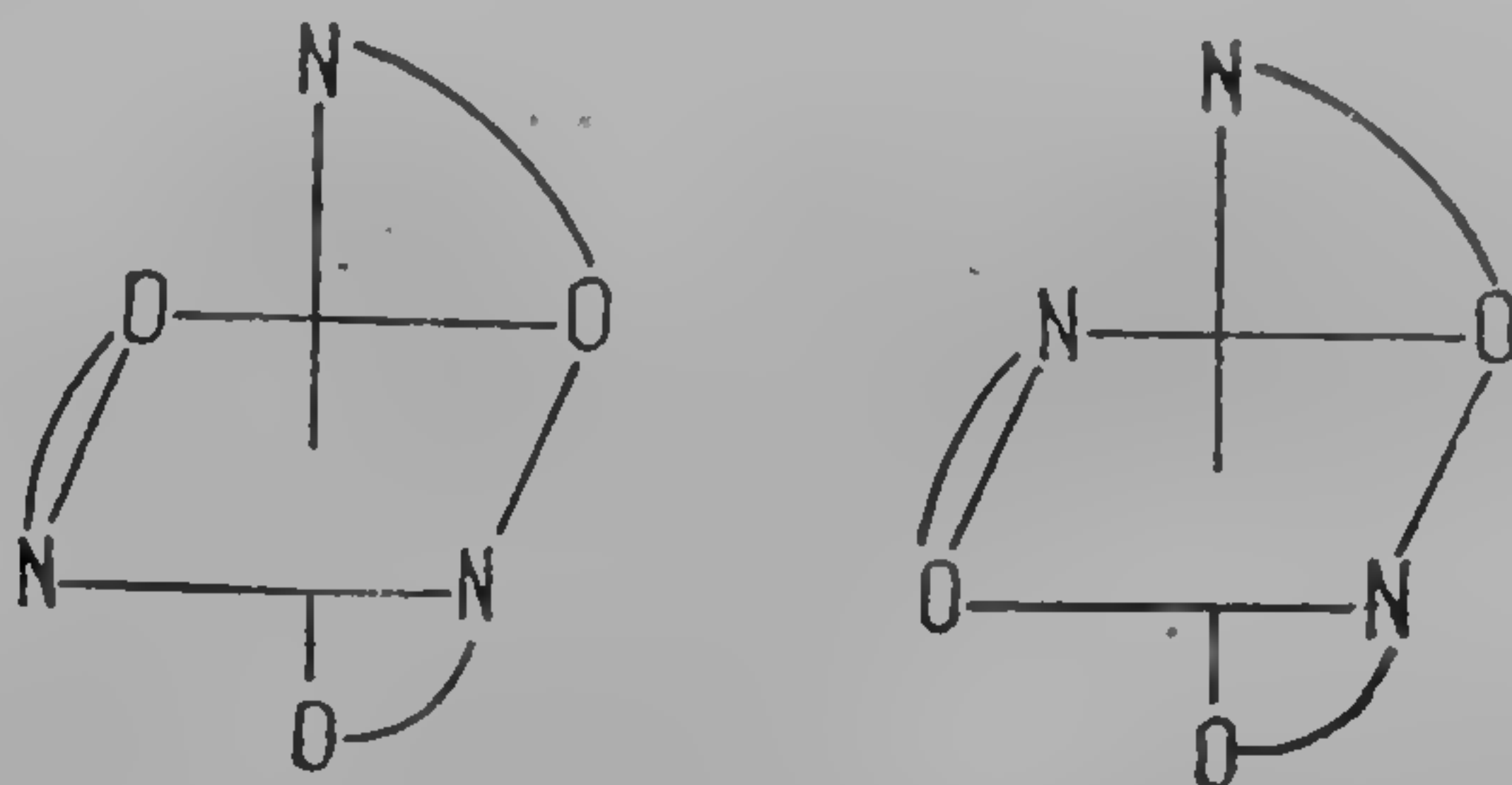
Dacă substituentul R este suficient de mare, se constată o deviere de la stereochemia obișnuită a metalului respectiv, care la limită, datorită unei îngrămădiri sterice foarte pronunțate, poate să conducă la o structură evasi-tetraedrică. În cazurile în care influența substituentului R situează sistemul foarte aproape de cele două structuri limită posibile (de exemplu, $R=i\text{-Pr}$) un rol important revine substituentului X la ciclu: configurația adoptată fiind determinată de natura și poziția acestui substituent.

Pe lîngă combinații cu structura tetracoordinată au fost, de asemenea,

preparate și studiate combinații cu structură hexacoordinată. Printre acestea sînt combinațiile cobaltului trivalent cu formula generală.



Asimetria acestor liganzi face posibilă existența izomerilor geometrici cis și trans, cu configurațiile:



Cu toate acestea, combinațiile respective au fost obținute în stare solidă într-o singură modificare.

Pe baza măsurărilor de moment de dipol ca și pe baza studiilor r.m.n. s-a stabilit configurația trans a acestor combinații [1, 2].

Altă particularitate interesantă a combinațiilor complexe ale metalelor tranziționale cu salicilaldimine N-substituite de tipul celor indicate mai sus este proprietatea unora din acestea de a exista în mai multe modificări cristaline.

După cum se știe pentru unele combinații de nichel cu salicilaldimine N-substituite, echilibrul plan pătrat-tetraedric în solvenți care nu coordonează a fost stabilit în mod definitiv.

În stare solidă însă în funcție de natura substituenților R și X, aceste combinații sînt fie diamagnetice și deci plan-pătrate, fie paramagnetice și deci pseudotetraedrice. Factorii sterici intramoleculari responsabili pentru echilibrul plan pătrat-tetraedric care se stabilește în soluție pot fi favorizați sau defavorizați de forțele de rețea, ceea ce conduce fie la o configurație, fie la alta.

Lucrări recent efectuate în acest sens au stabilit labilitatea geometriei unora din aceste combinații, chiar în stare solidă, ceea ce conduce la cazuri de izomorfism anormal.

Pornind de la ideea că numai combinațiile tetraedrice ale nichelului sînt izostructurale cu cele de zinc corespunzătoare, care par a fi tetraedrice independent de natura lui R și X, Chakravorty [3] a reușit să inducă o configurație forțată în combinațiile diamagnetice plane de nichel. Deși aceste

combinații nu sînt izostructurale cu combinațiile de zinc, introduse în rețeaua acestora, pot adopta o structură tetraedrică. Cu alte cuvinte, două combinații, cu structuri cristaline individuale, complet diferite, pot forma cristale mixte în urma unei modificări forțate în geometria moleculară a unei combinații.

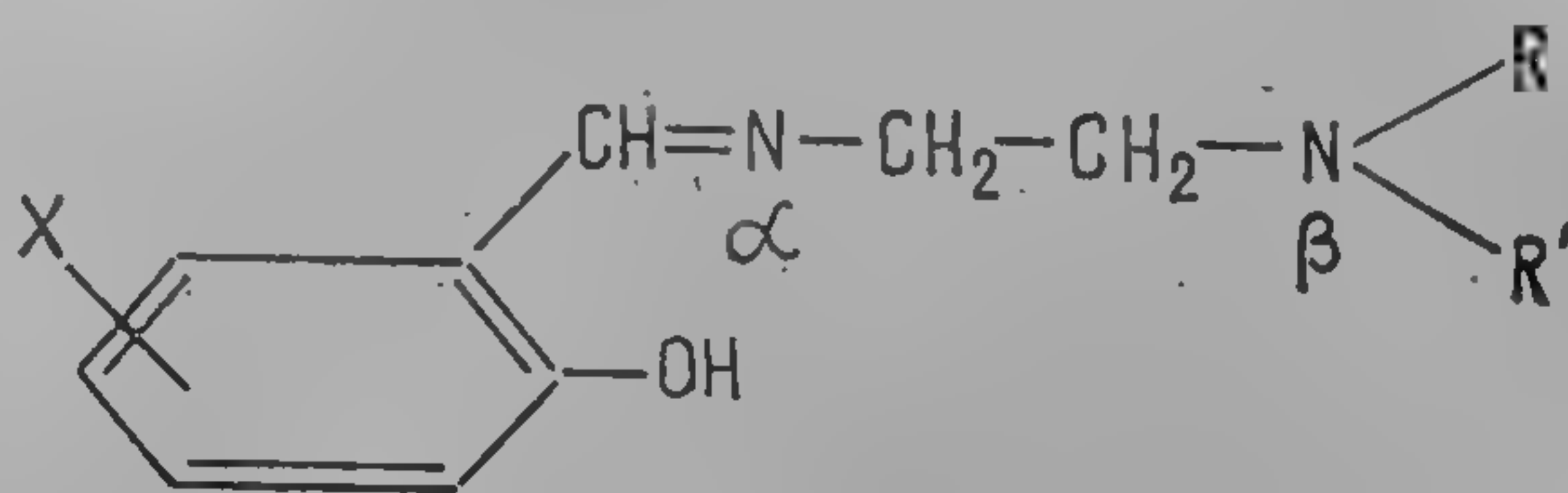
Prezența nichelului tetraedric în aceste cristale mixte a fost confirmată de comportarea magnetică ca și de spectrele de absorbție ale acestora.

Încercările de a induce o astfel de configurație forțată în combinațiile care în solvenți inerti nu prezintă un echilibru plan pătrat-tetraedric au rămas fără rezultat. Astfel, de exemplu, combinația de nichel pentru care $R=n-C_4H_9$, $X=H$, are o configurație plană atît în stare solidă cît și în soluții de solvenți care nu coordonează. O asemenea combinație nu poate admite o configurație tetraedrică, prin introducerea în rețeaua combinației de zinc corespunzătoare.

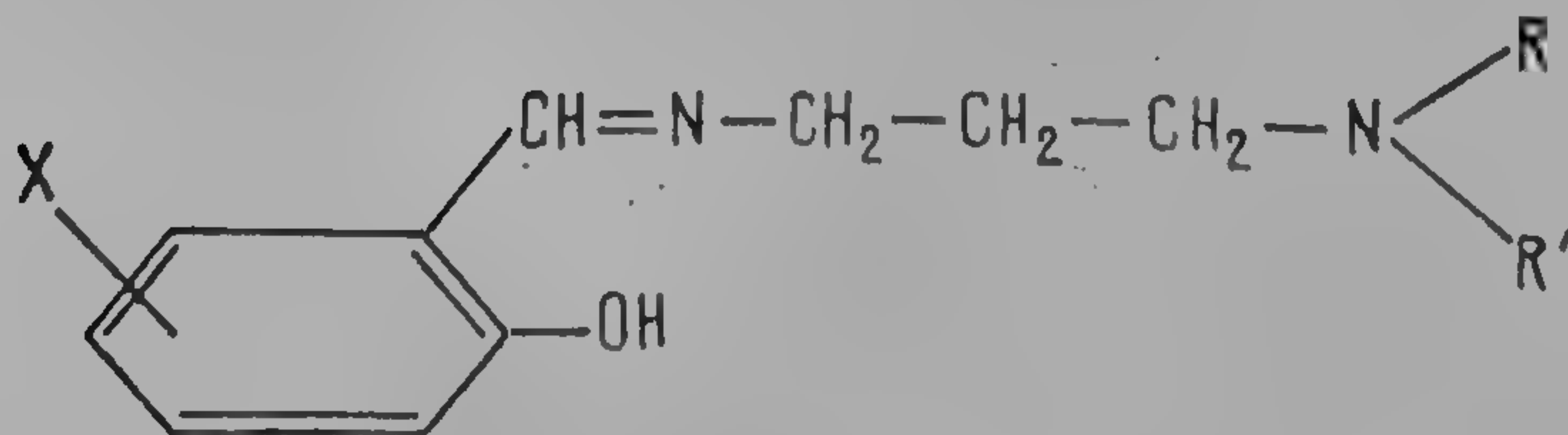
Aceasta înseamnă că o configurație forțată și deci un „izomorfism anormal”, cum îl numește autorul poate să apară numai la acele combinații pentru care factorii sterici necesari unei geometrii tetraedrice sînt prezenți în mod potențial.

Combinații complexe cu baze Schiff tridentate

Un loc deosebit în cercetările recent efectuate asupra combinațiilor complexe aparținînd acestui tip general, îl ocupă combinațiile în care liganzii sînt baze Schiff obținute din condensarea salicilaldehidelor substituie la ciclu cu etilendiamine N, N-substituie sau cu trimetilendiamine, N, N-substituie cu formulele generale indicate mai jos:



(X-Salen-N(R)R')



(X-Saltn-N(R)R')

Înainte de a descrie diversele tipuri de combinații pe care metalele tranziționale le formează cu liganzii de acest tip este indicat să se prezinte

cîteva aspecte referitoare la particularitățile structurale și electronice ale acestor liganzi cu consecințe stereochemice importante.

În molecula unei baze Schiff atomul de azot, al grupei azometin (azotul N_α) este hibridizat plan (sp^2). Din această cauză, atomul de carbon al grupei metilen legată la acest atom de azot trebuie să fie situat în planul definit de acest atom, atomul de oxigen și atomul metalic central. Aceasta înseamnă că în sistemele în care o bază Schiff de tip Salen funcționează ca ligand tridentat, atomul de azot N_β este forțat să se situeze în aproximativ același plan. Consecința acestui fapt este formarea unei combinații octaedrice cu configurația cis. Dacă ligandul este o bază Schiff de tip Saltn, gruparea metilen suplimentară oferă o flexibilitate mai mare lanțului lateral, astfel încît atomul de azot N_β poate ocupa pozițiile din vîrfurile octaedrului, făcînd astfel posibilă realizarea unei configurații trans-octaedrice. Astfel de combinații au și fost obținute. Diferențele în efectele inductive și volumul substituenților R și R' determină grade diferite de distorsiune de la această configurație.

O altă particularitate a acestor liganzi baze Schiff este aceea referitoare la capacitatea lor de coordonare. În funcție de natura substituenților R, R' și X, și mai exact în funcție de cerințele sterice și proprietățile lor electronice, bazele Schiff de tipul indicat mai sus pot funcționa ca liganzi bi- sau tridentati, conducînd la combinații complexe octaedrice sau tetracoordinate (plane sau tetraedrice). În unele cazuri au fost separate și combinații penta-coordinate în care un ligand funcționează bi-, iar celălalt tridentat.

Contribuția factorului steric la determinarea stereochemiei acestor combinații este evidentă și poate fi înțeleasă, în general, în sensul că substituenți R și R' voluminoși împiedică coordonarea azotului N_β la atomul central.

Cu toate acestea factorul principal care guvernează stereochemia combinațiilor de acest tip par a fi caracteristicile electronice ale substituenților R și R'. Substituenți cu afinitate mare pentru electroni determină o scădere a densității de sarcină la atomul de azot N_β , și în consecință o scădere a capacității lui de coordonare. În aceste cazuri se obțin combinații tetracoordinate în care ambele molecule de bază Schiff funcționează ca liganzi bidentati.

Dimpotrivă dacă substituenții R și R' se caracterizează prin proprietatea de a elibera electroni, atomul de azot N_β devine un donor puternic, ceea ce determină comportarea bazei Schiff, ca un ligand tridentat și deci formarea combinațiilor hexacoordinate.

Fără îndoială că există și cazuri intermediare, iar pe de altă parte trebuie ținut în permanență seama de concurența între factorii sterici și electronici.

O altă caracteristică interesantă a combinațiilor de acest tip este existența în soluție a unor echilibre între diversele specii structurale.

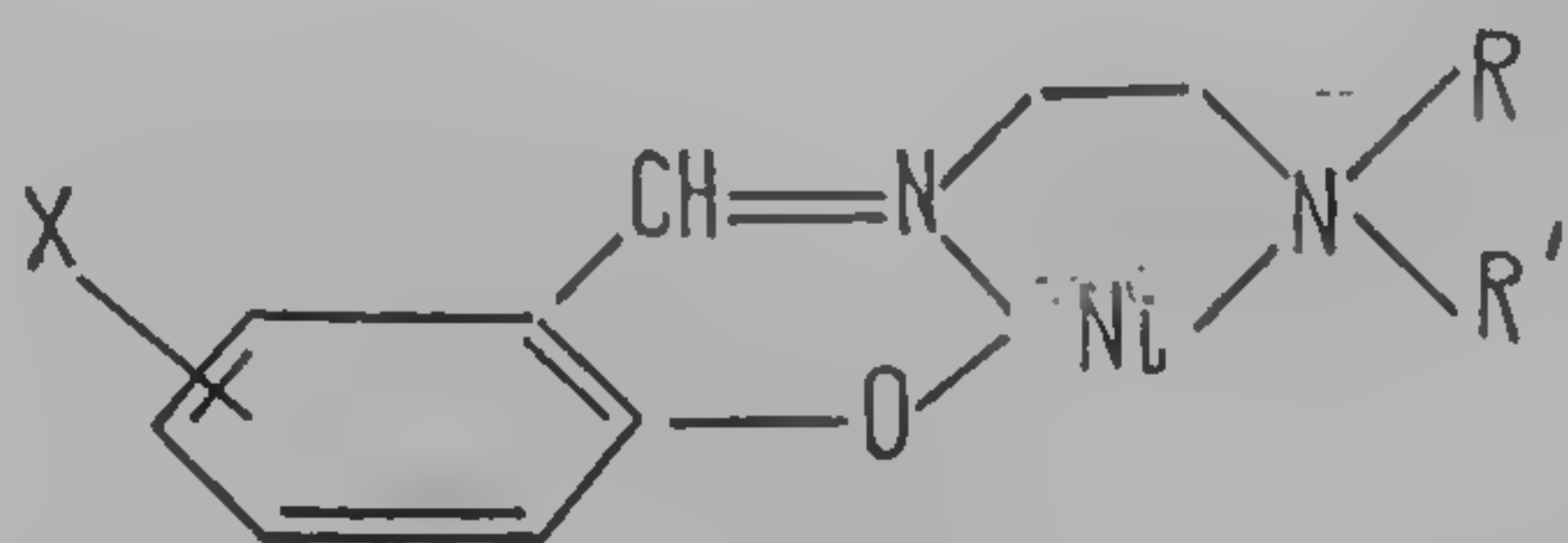
Prin procesul de dizolvare și relaxare al forțelor de rețea sînt îndepărtate constrîngerile care în stare solidă forțează combinația într-o configurație dată.

Datorită acestui fapt, diferitele modifi cații structurale ale acesteia pot exista în soluție, într-un echilibru determinat numai de energiile libere ale

speciilor dizolvate. În aceste condiții unul sau ambii atomi de azot N_β , coordinați la atomul metalic, în combinații octaedrice sau pentacoordinate în stare solidă se pot desprinde, conducând la combinații penta-, sau tetra-coordinate, și invers.

Combinații complexe cu baze Schiff de tip Salen- $N(R)R'$. Cercetările efectuate în ultima vreme în acest domeniu au studiat capacitatea de coordonare a bazelor Schiff, de tip Salen- $N(R)R'$, la ioni ai metalelor tranzitionale din prima serie (Ni, Co, Cu, V.).

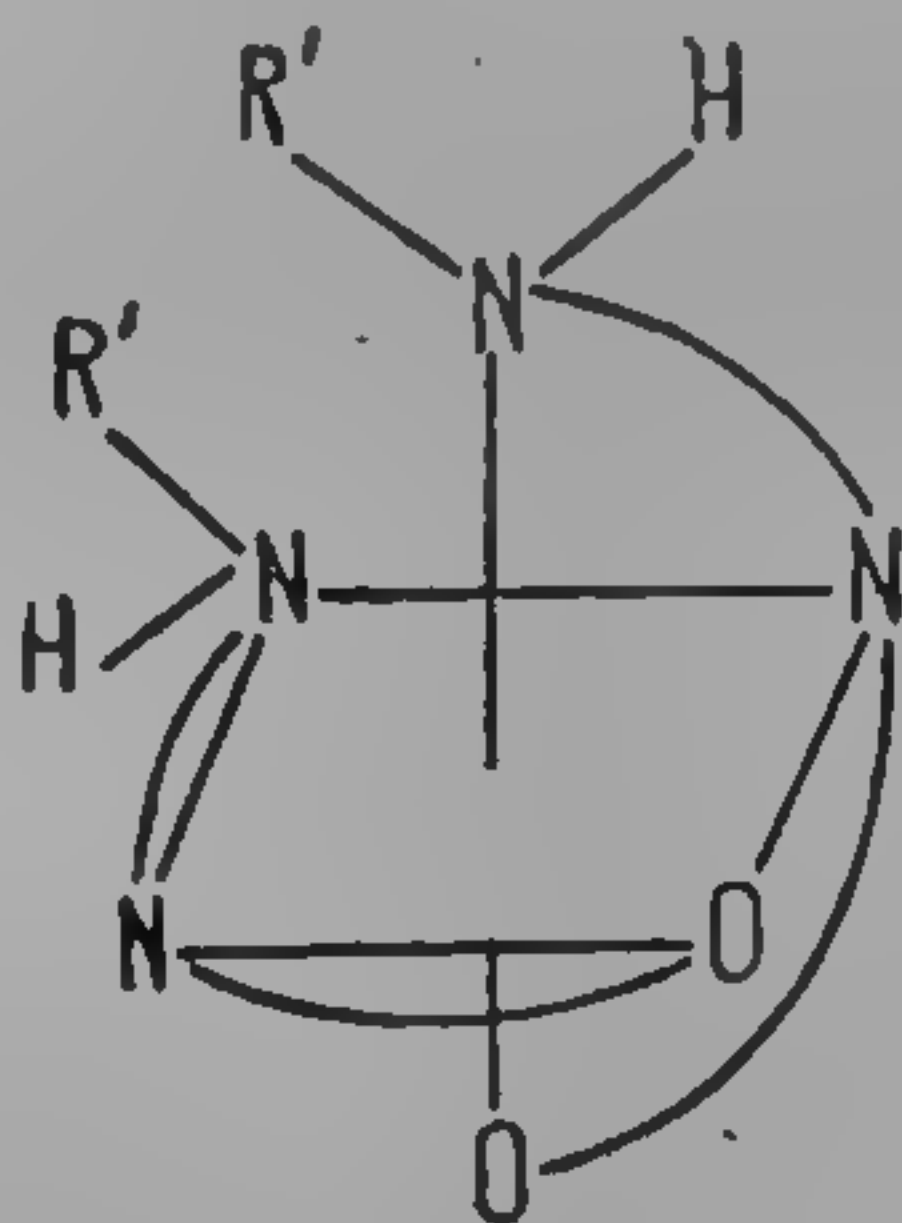
Astfel, Sacconi și colaboratorii [4] au preparat o serie de combinații complexe de nichel, cu formula generală, $[X\text{-Salen-}N(R)R']_2Ni$, care pot fi reprezentate:



În funcție de natura substituenților X, R și R' , aceste combinații pot fi hexa- sau tétracoordinate.

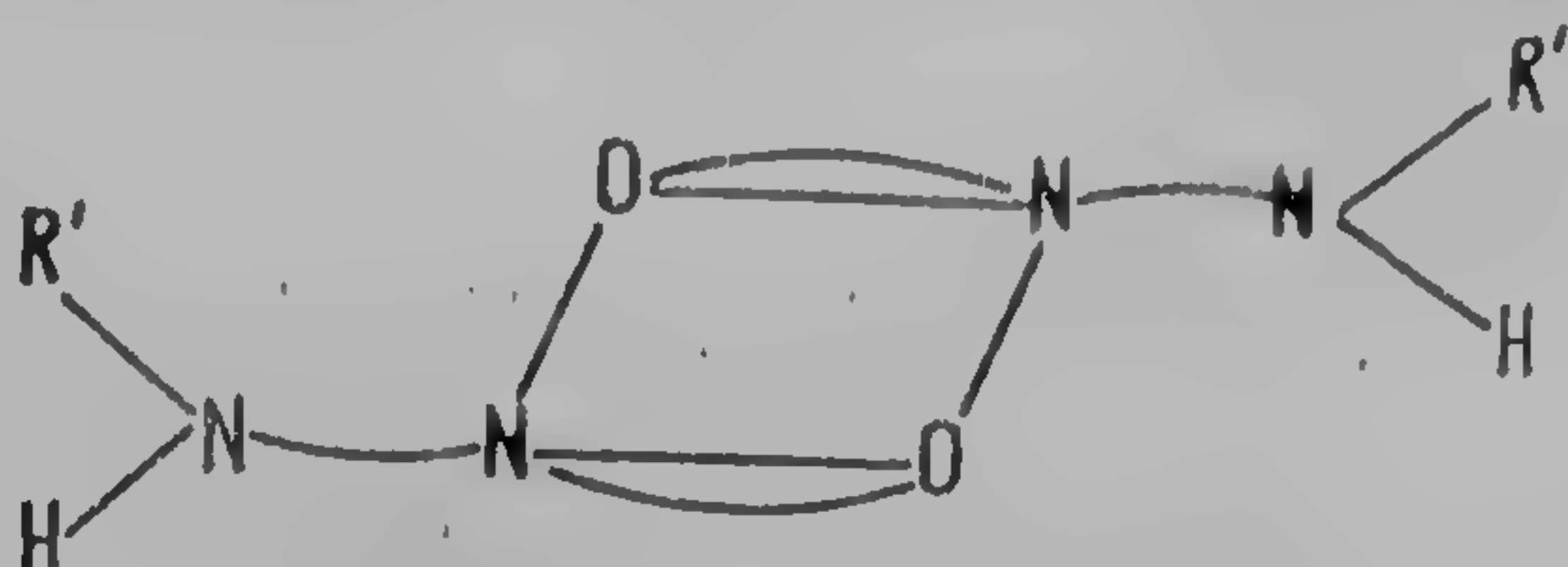
Cînd $R=H$ și $R'=n$ -alchil sau benzil, combinațiile obținute sînt paramagnetice în stare solidă, valoarea momentului magnetic variînd de la 3,05 la 3,30 M.B., în funcție de natura substituentului X. Spectrele de absorbție ale acestor combinații în stare solidă ca și acelea ale soluțiilor lor în solvenți care nu coordonează, indică o configurație octaedrică distorsionată. Măsurătorile de greutate moleculară nu arată nici un proces de asociere, astfel încît posibilitatea unei structuri polimere poate fi exclusă. De asemenea, combinațiile de tipul considerat nu formează aducți cu piridina.

Toate aceste date indică o structură octaedrică de forma:



Pe de altă parte combinațiile în care $R=H$, $R'=\text{fenil } o\text{-substituit}$ și $R=CH_3$, fenil, $R'=\text{fenil}$, sînt diamagnetice atît în stare solidă cît și în solvenți „inerți”, independent de natura substituentului X din ciclu. Cu piridina, aceste combinații formează aducți octaedrici.

Datele indicate mai sus pe de o parte, spectrele de absorbție și valorile foarte mici obținute pentru momentele de dipol ale acestor combinații pe de altă parte, conduc la atribuirea unei structuri trans-plane:



Repulsia sterică a substituenților legați la atomul de azot N_β , ca și efectele lor electronice — radicalii fenil atrag electroni — împiedică acest atom donor de la coordonare și determină comportarea bazelor Schiff, respective ca liganzi bidentăți.

Între aceste două cazuri extreme se situează seria de combinații pentru care $R=H$, $R'=\text{fenil}$ sau fenil para-substituit. În funcție de natura substituentului X din ciclu, unele din aceste combinații sînt diamagnetice în stare solidă, deci plan-pătrate, în timp ce altele sînt paramagnetice, deci octaedrice.

Repulsiile sterice mai mici, în cazul unei grupări aril para-substituite, față de cazul substituției în orto — cazul discutat mai sus — explică posibilitatea de coordonare în aceste combinații, a azotului N_β . Factorul determinant al configurației adoptate de o combinație complexă dată, probabil printr-un efect electronic, este în aceste cazuri, natura substituentului X .

Dacă $X=H$, 3- CH_3 , 5- NO_2 , 5, 6-benzo, configurația preferată este cea plan-pătrată, în timp ce $X=3\text{-Cl}$, 5- Cl sau 3, 4-benzo favorizează o structură octaedrică.

Din cele indicate mai sus reiese că în funcție de natura substituenților R , R' și X , atomii de azot terminali (N_β) ai ligandului pot să participe la coordonare, conducînd la combinații cu structură octaedrică, sau pot fi împiedicați de la coordonare, conducînd la combinații cu structură plan-pătrată.

Altă serie de combinații ale nichelului bivalent de același tip general, obținute de Sacconi și colaboratori [5] sînt acelea în care $R=R'$ și $-\text{NR}_2$ este $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $-\text{N}(\text{CH}_2)_4$ (pirolidino) sau $-\text{N}(\text{CH}_2)_5$ (piperidino). Dintre acestea, cele mai interesante sînt combinațiile pentru care $-\text{NR}_2 = -\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

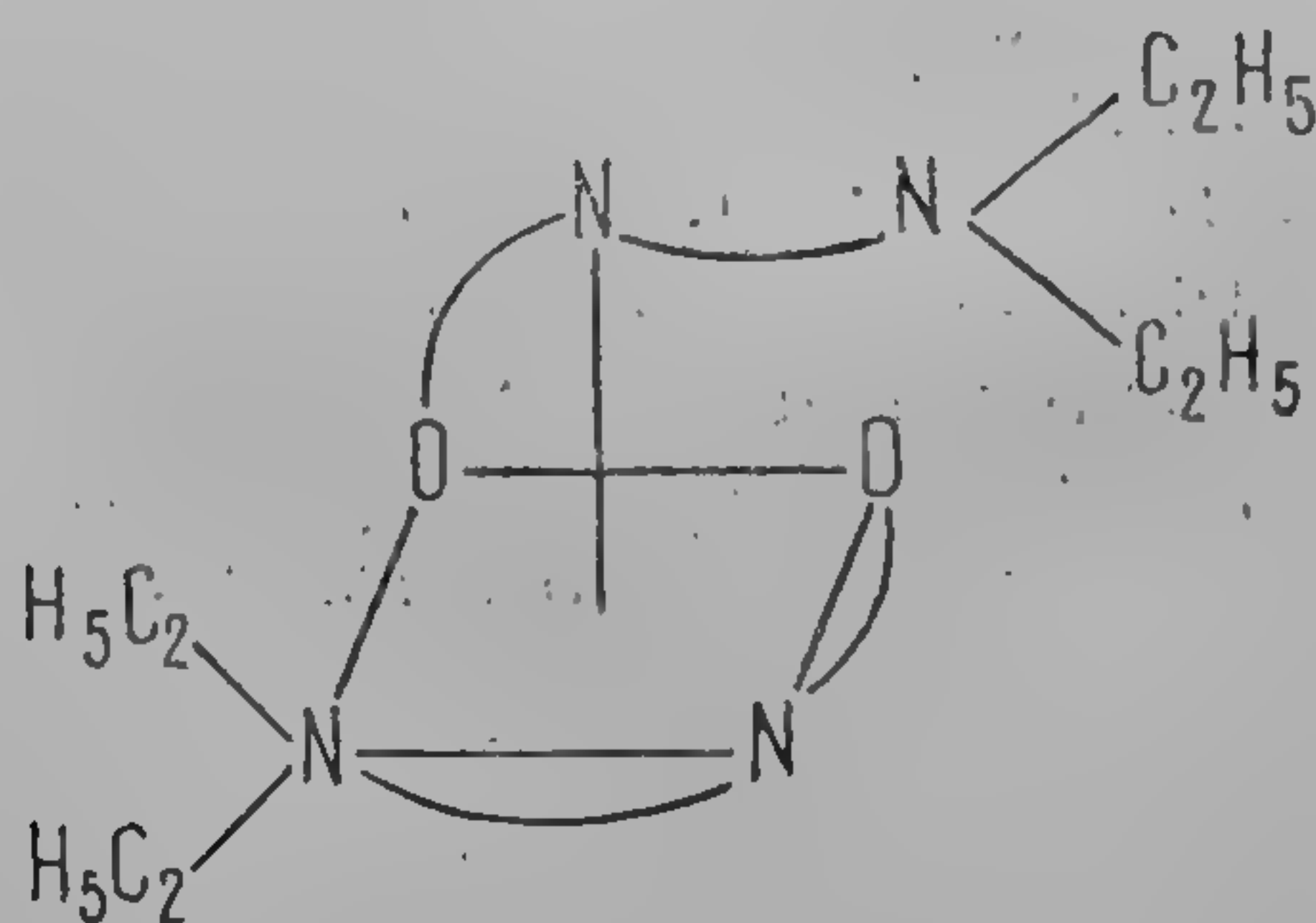
Combinațiile pentru care $-\text{NR}_2$ este $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ sau $-\text{N}(\text{CH}_2)_4$ sînt paramagnetice și au o configurație octaedrică distorsionată, ceea ce indică comportarea bazei Schiff ca un ligand tridentat.

Combinațiile pentru care $-\text{NR}_2$ este $-\text{N}(\text{CH}_2)_5$ sînt diamagnetice și au o configurație plan-pătrată.

Pentru combinațiile în care $-\text{NR}_2$ este $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ s-au stabilit în stare solidă trei tipuri de configurații în funcție de natura substituentului X , ca factor determinant. Astfel cînd $X=H$, se obține o combinație paramagnetică, careia pe baza spectrului de reflexie i s-a atribuit o configurație octaedrică; cînd $X=3\text{-CH}_3$, 5- CH_3 , 5- C_2H_5 , 5- NO_2 sau 5, 6-benzo se obțin combinații

diamagnetice cu configurație plană. Cu baze Schiff pentru care $X=3-\text{Cl}$, $5-\text{Cl}$ sau $3, 4\text{-benzo}$ se obțin, de asemenea, combinații paramagnetice. Spectrele de reflexie ale acestor ultime combinații însă nu sînt compatibile nici cu o structură tetraedrică, nici cu una octaedrică, regulată sau distorsionată.

Analiza structurală cu raze X [6] efectuată asupra combinației pentru care $-\text{NR}_2 = -\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ și $X=5-\text{Cl}$, stabilește o structură pentacoordinată. Aceasta înseamnă că o moleculă de bază Schiff funcționează ca ligand tridentat, iar a doua ca ligand bidentat cu gruparea $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ necoordinată. Poliedrul de coordinație poate fi descris ca o piramidă pătrată distor-



sionată, cu atomul de nichel situat puțin deasupra planului bazei. Cele mai multe dintre aceste combinații prezintă în soluție în solvenți inerți, momente magnetice efective intermediare între 0 și 3,3 M.B. Acest lucru indică prezența unor echilibre structurale între specii plane diamagnetice și specii în care starea fundamentală a atomului de nichel este o stare triplet. Spectrele de absorbție confirmă această comportare.

Măsurătorile magnetice permit aprecierea cu un grad de aproximație satisfăcător, a cantității totale de specii diamagnetice.

Deoarece formele pentacoordinate și octaedrice au același moment magnetic, ele nu pot fi distinse una de alta pe această cale.

O anumită indicație, deși nu foarte riguroasă, asupra proporțiilor relative de specii pentacoordinate, octaedrice, și plane se poate obține din intensitățile benzilor caracteristice ale spectrelor acestor soluții.

Datele existente arată, că în soluțiile combinațiilor de tipul indicat mai sus, se stabilește un echilibru care poate fi reprezentat prin următoarea schemă:

forma octaedrică paramagnetică

I \rightleftharpoons

formă pentacoordinată paramagnetică

II formă plană diamagnetică

\rightleftharpoons

În soluțiile combinațiilor pentru care $-\text{NR}_2 = -\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ sînt prezente toate cele trei specii tetra-, penta- și hexacoordinate.

În funcție de natura substituentului X, cantitatea de specie diamagnetică plană variază în ordinea :



Din comportarea acestor combinații reiese că efectul substituentului X este asemănător efectului acestui substituent asupra echilibrului plan pătrat-tetraedric, care se stabilește în combinațiile de tipul (N-sec-alkil-salicilaldimină)₂Ni, unde substituentul benzo în poziția 5, 6 induce în cea mai mare măsură forma diamagnetică, în timp ce în poziția 3, 4 induce configurația tetraedrică într-o măsură mai mare decât oricare alt substituent.

Rolul substituentului X în fixarea stereochemiei unei combinații date trebuie să fie atribuit atât efectelor sterice cât și electronice ale acestuia.

Folosind liganzi analogi anume baze Schiff, formate de la salicilaldehide substituite la ciclu și etilendiamine N-substituite, Sacconi și colaboratorii [7] au preparat și caracterizat o serie de combinații complexe ale cobaltului bivalent, cu formula generală $[X-Salen-N(R)R']_2Co$.

Alegerea judicioasă a substituenților R și R', astfel încât să asigure o variație mare atât în proprietatea de a ceda electroni cât și în interacția sterică la atomul de azot N_β a permis obținerea unor combinații cu stereochemii foarte diferite.

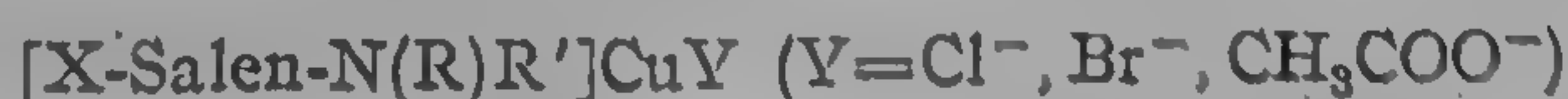
— În liganzii baze Schiff pentru care R=H și R'=alkil, atomii de azot N_β au cea mai mare capacitate de coordonare, datorită tendinței mari a acestor grupe de a ceda electroni. Combinațiile formate cu astfel de liganzi au o structură hexacoordinată atât în stare solidă cât și în soluție. Substituenți, R și R', voluminoși, ca grupări alkil și polimetilen, împiedică formarea unei legături Co-N_β. Cu toate acestea, în asemenea condiții se pot obține combinații pentacoordinate, care formează cu piridina aducți octaedrici.

Când R și R' sînt ambii grupări fenil, capacitatea de coordonare a atomilor de azot β este din nou scăzută. Combinațiile obținute cu astfel de liganzi sînt tetracoordinate, cu structură tetraedrică.

Această comportare poate fi atribuită atât unui efect de împiedicare sterică cât și bazicității mai scăzute a atomilor de azot N_β, care apare ca o consecință a proprietății substituenților aril de a atrage electroni.

Dacă se compară combinațiile complexe ale cobaltului și nichelului bivalent cu liganzi de tipurile indicate mai sus, se constată că în cele mai multe cazuri pentru ambele metale se realizează aceeași coordinație. În cazul combinațiilor tetracoordinate, cu toate acestea, configurațiile realizate pentru cele două elemente sînt diferite, și anume tetraedrică pentru cobalt și plan-pătrată pentru nichel.

Folosind liganzi de același tip, Sacconi și Bertini [8] au preparat și caracterizat o serie de combinații ale cuprului bivalent care aparțin următoarelor tipuri generale:



Cu baze Schiff în care R=CH₃ sau C₆H₅ și R'=C₆H₅ și R=R'=C₂H₅, s-au obținut combinații cu structură plan-pătrată. Capacitatea de coordonare

foarte mică a atomului de azot N_β , în aceste combinații, este atribuită ca și în combinațiile corespunzătoare de nichel și cobalt, efectelor electronice și sterice ale substituentului fenil.

În combinațiile cu formula generală $[X-Salen-N(R)R']CuY$ este coordonată o singură moleculă bază Schiff, care funcționează ca un ligand tridentat.

Studiile efectuate de Sacconi și Campligli [9] au stabilit că în funcție de natura substituenților R și R' , vanadiu (IV) formează două tipuri diferite de combinații. Unele cu formula generală $[X-Salen-N(R)R']_2VO$ în care ionul metalic central coordonează două molecule de bază Schiff, altele de forma $[(X-Sal)(X-Salen-N(R)R')]VO$ în care ionul metalic coordonează o bază Schiff și o grupare salicilaldehidă!

Din datele spectrale și magnetice au fost obținute informații asupra stereo- chimiei acestor combinații atât în stare solidă cât și în soluție.

Combinațiile complexe din ambele serii au momente magnetice „normale” cuprinse între 1,7 și 1,9 M.B. și o bandă puternică în IR la circa 950 cm^{-1} , caracteristică vibrației de deformare $V=O$.

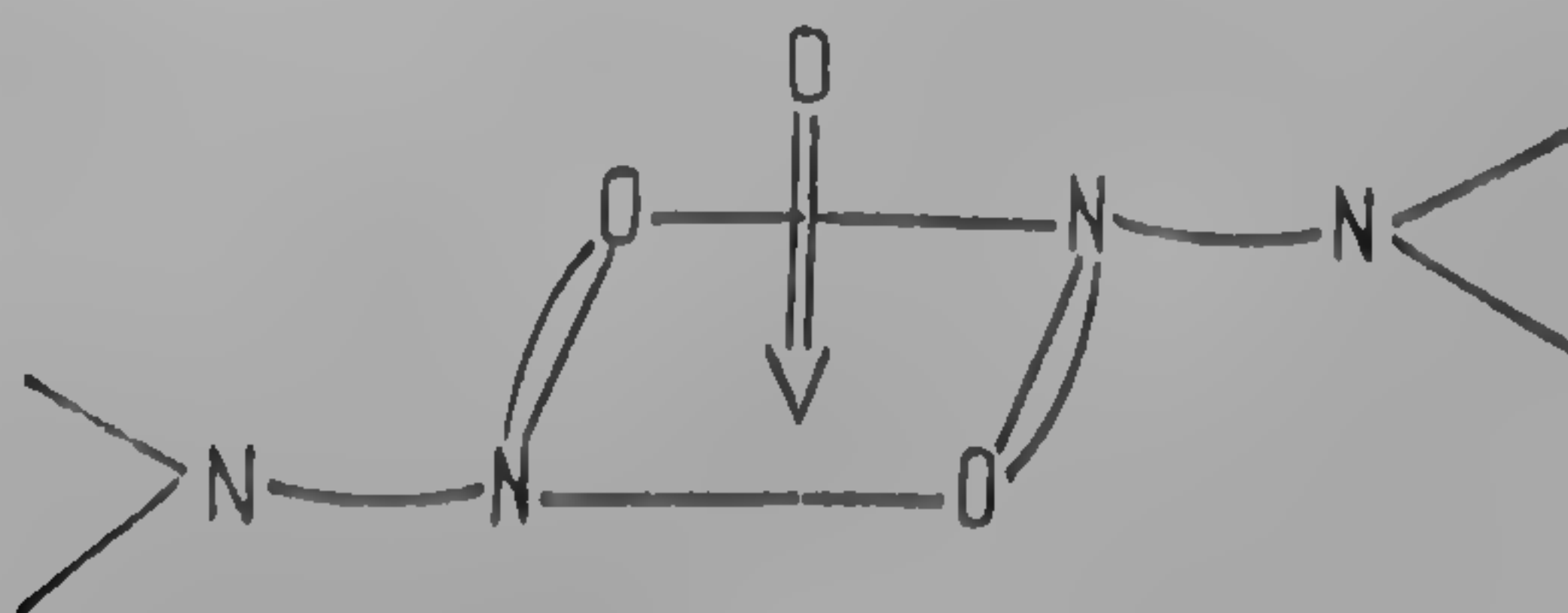
În general, în combinațiile complexe ionul vanadiu (IV) prezintă numărul de coordinație cinci sau șase care corespunde unei structuri de piramidă tetragonală sau octaedru distorsionat.

Pentru atribuirea structurii combinațiilor cu baze Schiff, menționate mai sus, autorii folosesc spectrele lor IR și electronice, ca și modificările care apar în aceste spectre în soluție de piridină. Folosirea acestor date se bazează pe faptul că în ipoteza unei configurații de piramidă tetragonală, a șasea poziție de coordinație poate fi ocupată de un ligand ca piridina.

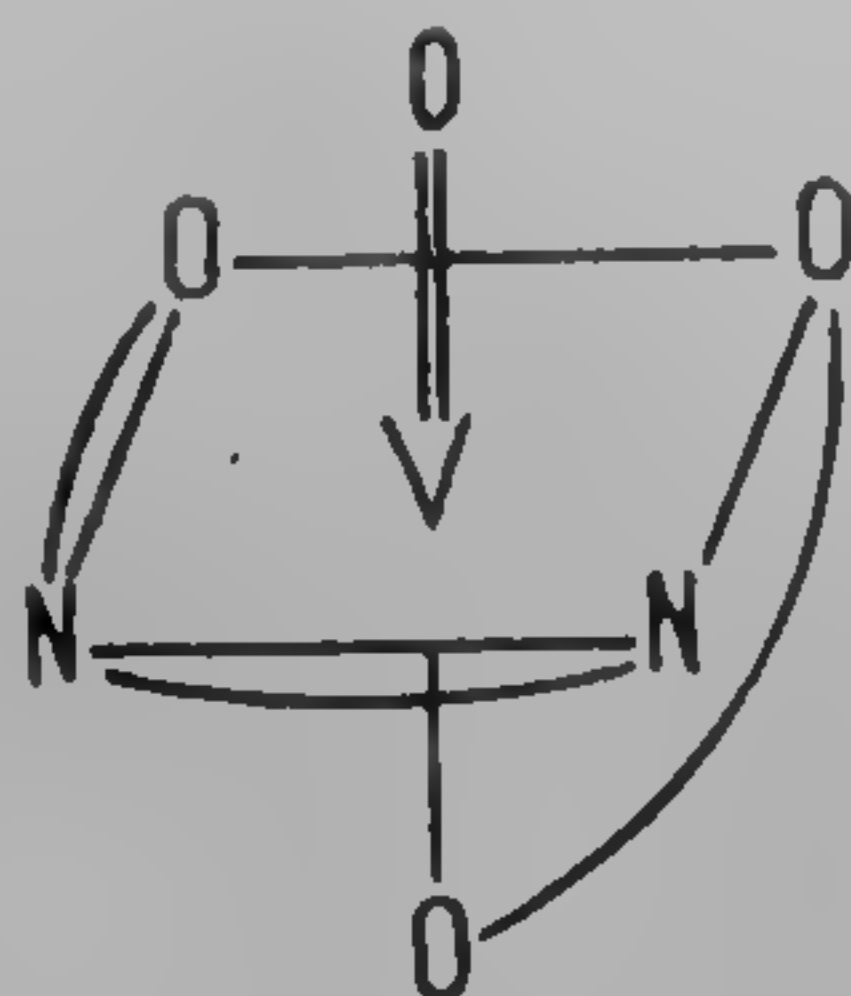
Modificările în stereo- chimia combinației complexe considerate, determinate de adăugarea unei astfel de molecule conduc, în general, la deplasări importante ale frecvenței vibrației de deformare a grupării $V=O$ în spectrul IR ca și a benzilor de absorbție în spectrul electronic.

Într-adevăr, coordinarea unui ligand ca piridina, în poziție trans față de oxigenul legat prin dublă legătură de ionul metalic central modifică considerabil perturbația axială datorită acestui atom de oxigen, ceea ce poate conduce la deplasări în benzile de absorbție.

Modificările observate în spectrele acestor combinații în soluție de piridină pot fi interpretate, în sensul celor indicate mai sus, pe baza unei structuri de piramidă tetragonală de tipul:

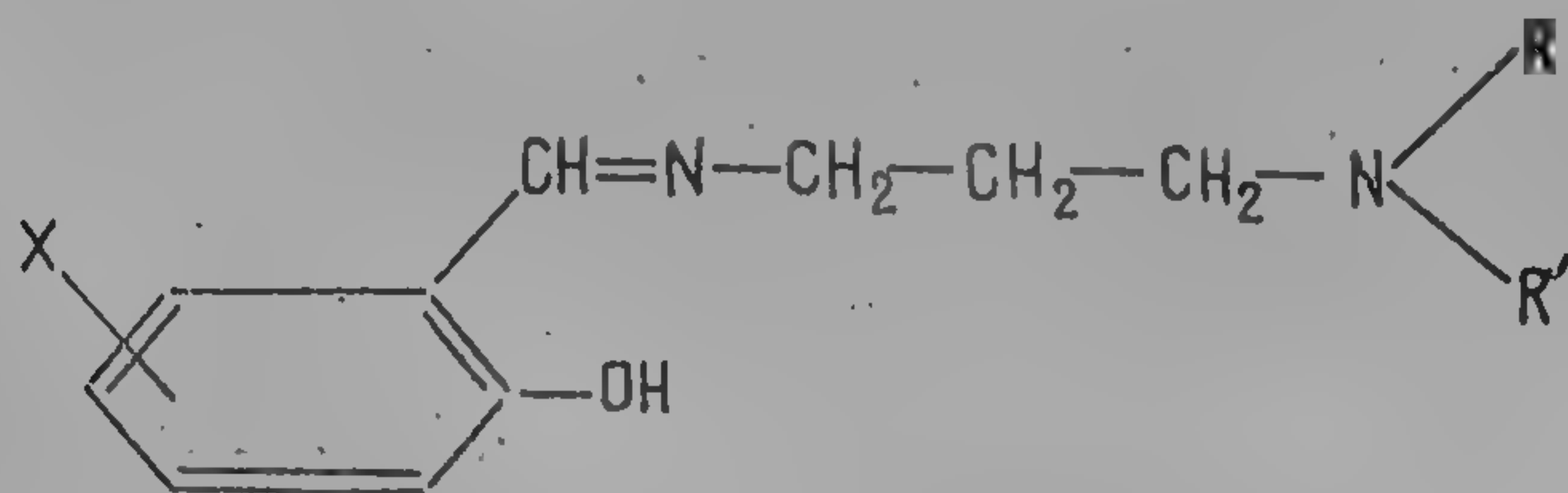


Datorită faptului că în spectrele combinațiilor conținând liganzi micști, determinate în solvenți care coordonează sau în solvenți inerți, nu apar modificări, s-a admis că în aceste combinații atomul metalic central este saturat din punct de vedere coordinativ. Pe baza acestor date, structura cea mai probabilă a combinațiilor considerate este:



Unele baze Schiff, care formează combinații de acest tip, anume acelea pentru care R , R' , sînt grupe alchil, funcționează ca liganzi tridentați și față de alți ioni metalici ca nichel și cobalt bivalent. Datorită acestui fapt se poate presupune că în combinațiile de vanadil, ca și în combinațiile celorlalte elemente cei trei atomi donori ai bazei Schiff, O , N_α și N_β sînt situați într-un plan ecuatorial.

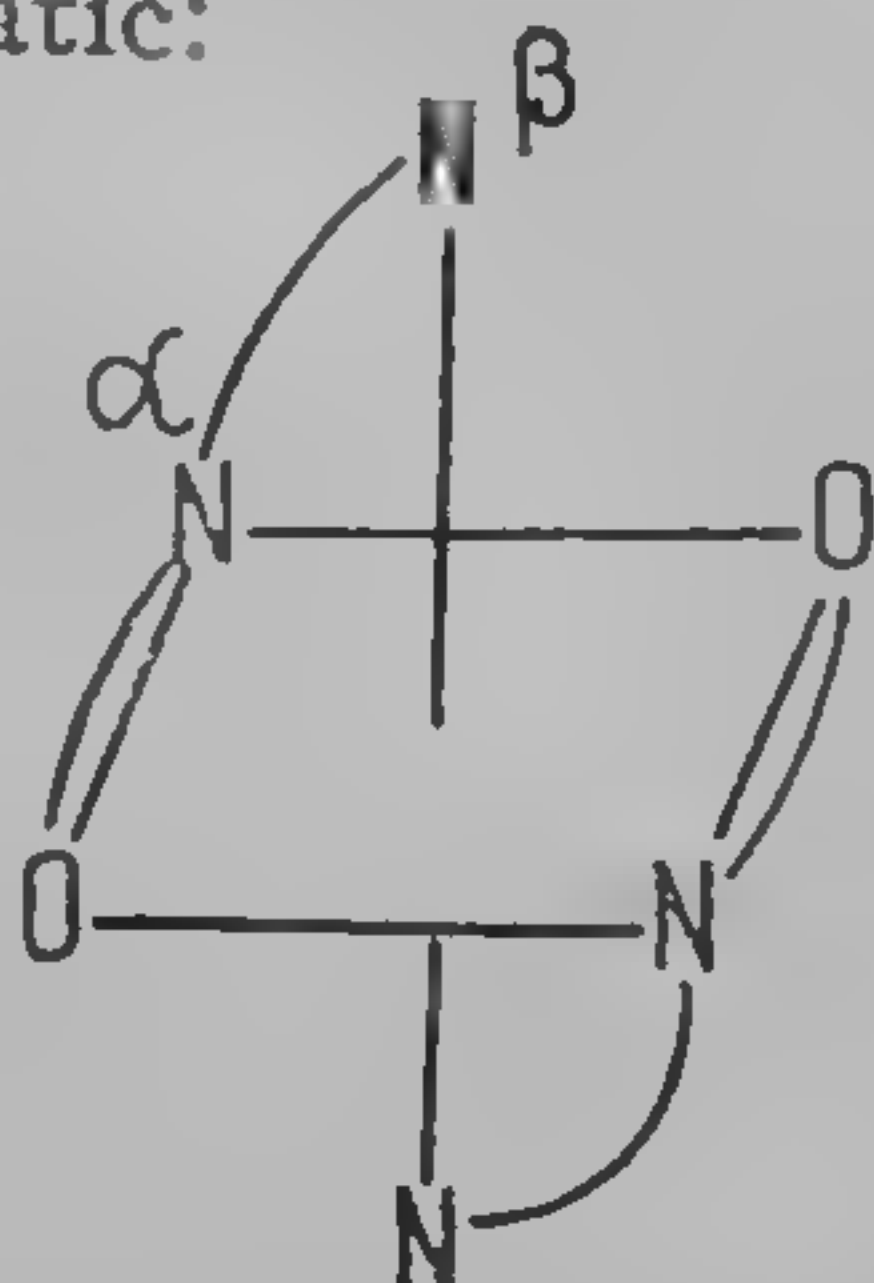
Combinații complexe cu baze Schiff de tip Saltn- $N(R)R'$. Într-o serie de alte cercetări, Sacconi și colaboratorii [10] au urmărit efectul creșterii în lungime a lanțului diaminei, asupra stereochemiei combinațiilor pe care le formează acești liganzi baze Schiff. În acest scop, folosind ca liganzi derivați de la trimetilendiamină, cu formula generală:



autorii menționați mai sus au preparat și studiat cîteva serii de combinații complexe ale nichelului bivalent cu formula generală $[X\text{-Saltn-}N(R)R']_2Ni$. Stereochimia acestor combinații a fost studiată cu ajutorul măsurărilor magnetice, spectroscopice, de polarizare dielectrică și determinări de greutate moleculară.

Cu baze Schiff pentru care R , $R' = (CH_3)_2$, $(CH_2)_4$, $R = H$, $R' = CH_3$, $n\text{-}C_3H_7$, se obțin combinații paramagnetice, ale căror spectre de absorbție în solvenți inerți, sînt identice cu acelea ale combinațiilor respective în stare solidă. Pe baza unei analize structurale tridimensionale cu raze X, efectuată asupra

combinației $[\text{H-Saltn-N}(\text{CH}_3)_2]_2\text{Ni}$ s-a stabilit o structură trans-octaedrică distorsionată, reprezentată schematic:



Combinațiile pentru care $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$ sînt diamagnetice atît în stare solidă cît și în soluție. Momentele de dipol ale acestor combinații indică o configurație trans-plană.

Pe lîngă acestea, în funcție de natura lui R și R' , s-au obținut, de asemenea, combinații, care ocupă o poziție intermediară între cele două serii, în sensul că unele combinații sînt paramagnetice, iar altele diamagnetice. Pe baza spectrelor de reflexie, combinațiilor paramagnetice li s-a atribuit o configurație, trans octaedrică distorsionată.

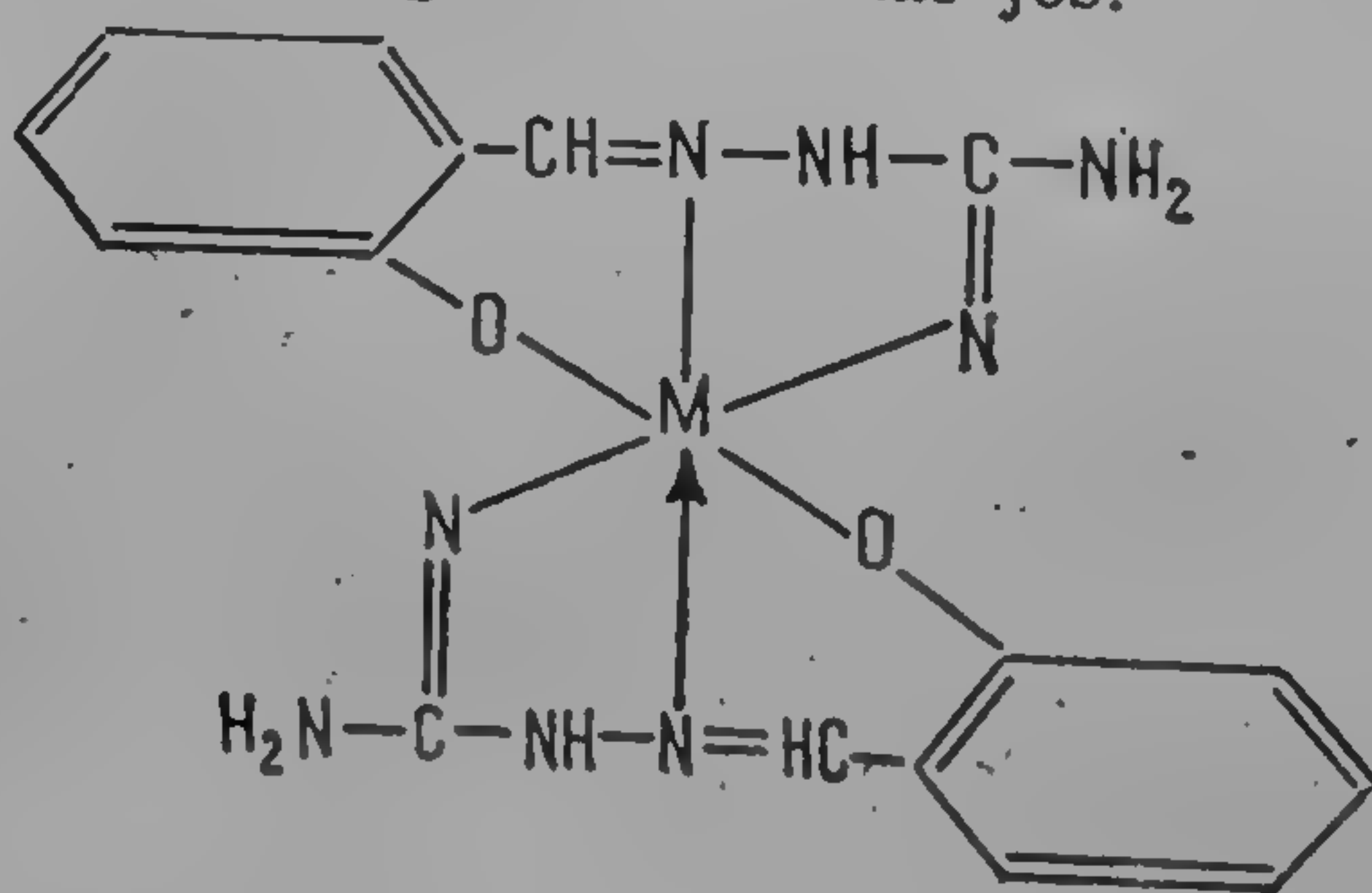
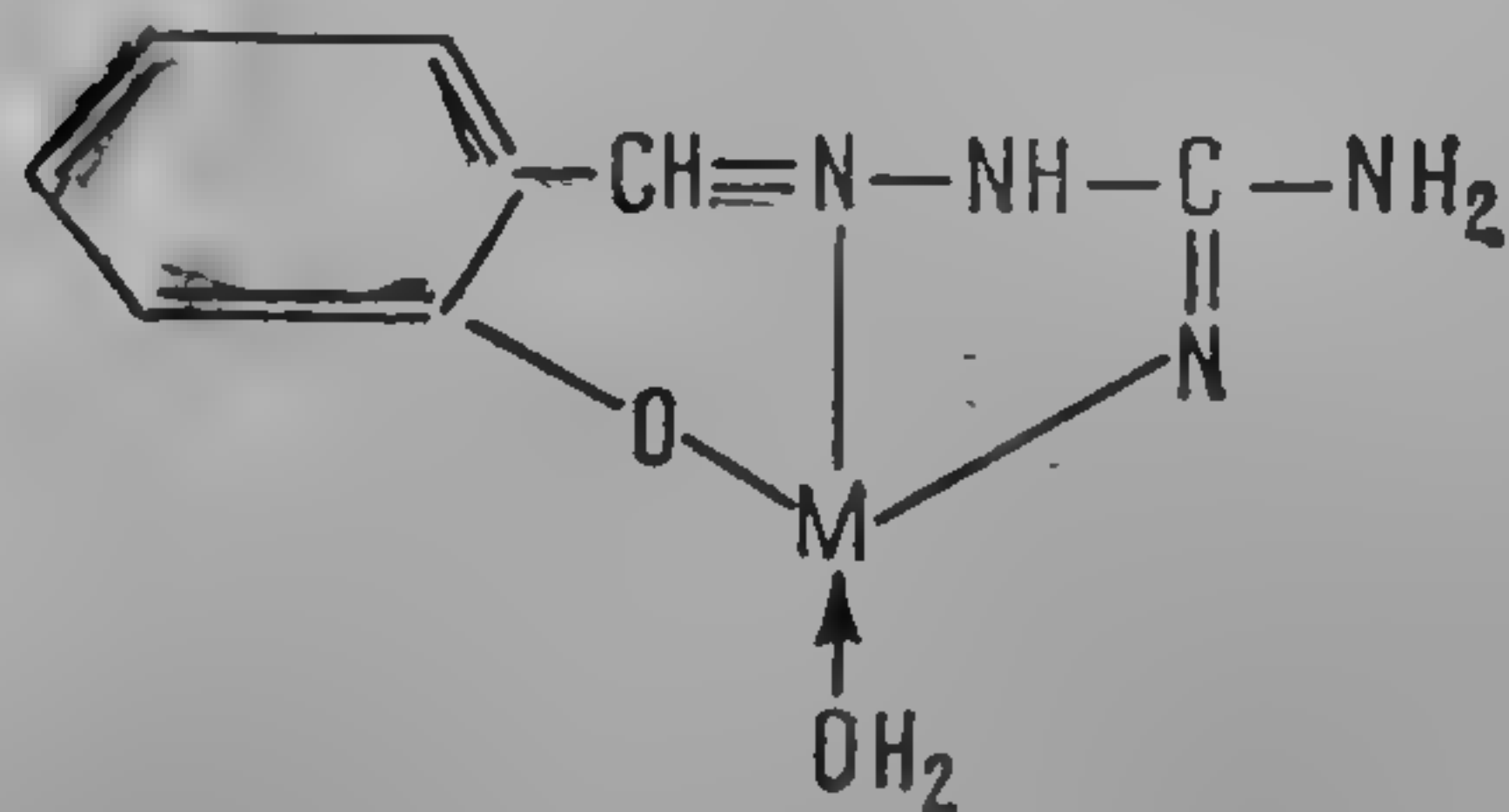
Pentru majoritatea acestor combinații spectrele de absorbție în solvenți inerti indică prezența unui amestec de specii plane și octaedrice în echilibru.

Din comportarea magnetică a soluțiilor acestor combinații se constată că pentru orice substituenți dați R și R' substituentul X favorizează formarea speciilor octaedrice în ordinea $5, 6\text{-benzo} < 5\text{-CH}_3 < \text{H} \approx 5\text{-Cl} < 3, 4\text{-benzo}$.

Această serie este în concordanță cu aceea stabilită pentru echilibrul plan pătrat-tetraedric în combinațiile $[\text{N-sec-alkil salicilaldimină}]_2\text{Ni(II)}$ și pentru echilibrele plan pătrat-octaedric și plan pătrat-pentacoordinat stabilite pentru combinațiile $[\text{X-Salen-N(R)R}']_2\text{Ni}$. În toate cazurile, substituentul $5, 6\text{-benzo}$ induce în cea mai mare măsură formarea speciilor plane, iar substituentul $3, 4\text{-benzo}$ (și uneori 5-Cl) induce într-o măsură mai mare formarea speciilor paramagnetice.

Folosind ca ligand baza Schiff derivată de la salicilaldehidă și aminoguanidină, Poddar și Adhya [11] au preparat o altă serie de combinații complexe ale unor elemente bi- și trivalente.

Această bază Schiff funcționează ca ligand tridentat și formează două tipuri de combinații, a căror structură este reprezentată mai jos:



Prima structură se întâlnește la combinațiile complexe ale ionilor bivalenți (de exemplu, Cu(II), Ni(II), Zn(II), și Mn(II),) în timp ce ionii trivalenți ca fier(III) și cobalt(III) formează combinații corespunzătoare celui de-al doilea tip.

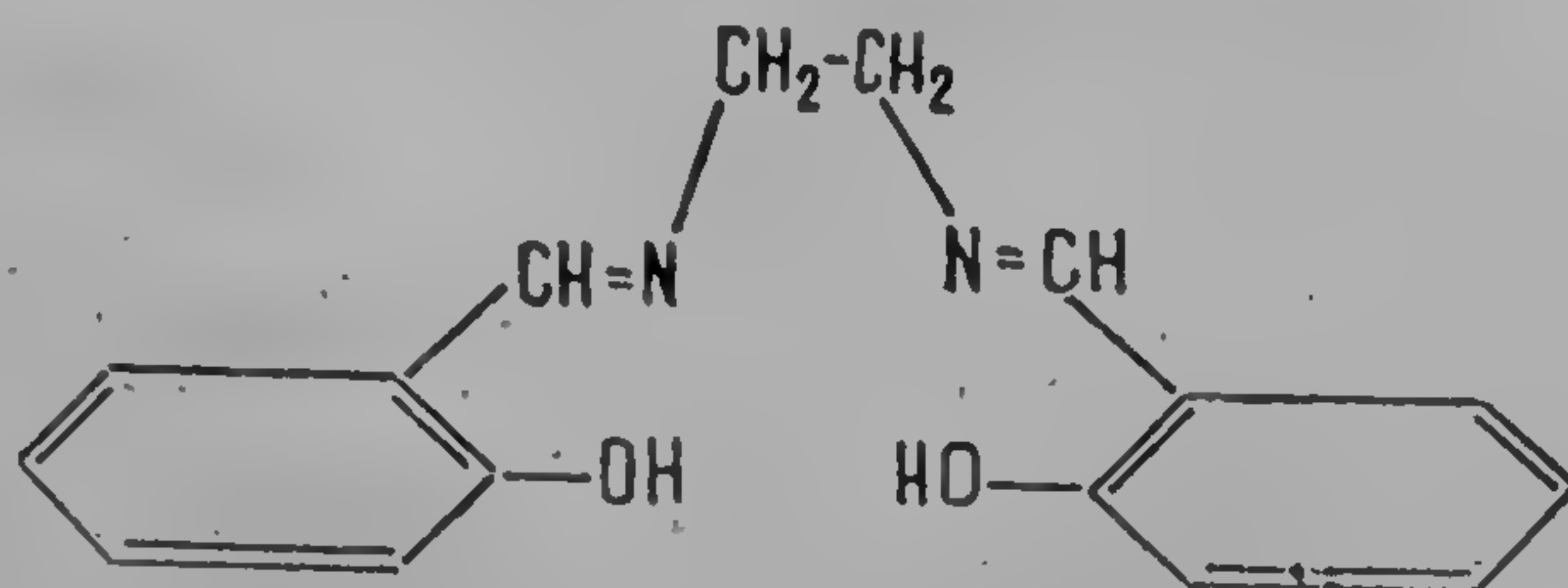
Combinații complexe cu baze Schiff tetradentate

Pe lângă combinațiile de tipurile indicate mai sus, conținând baze Schiff care funcționează ca liganzi bi- și tridentati, au fost obținute și studiate o serie de combinații complexe în care baza Schiff funcționează ca ligand tetradentat.

Proprietatea neobișnuită observată la unele combinații aparținând acestui tip general, de transportori de oxigen, a determinat încă de mult prepararea și studierea unui număr mare de astfel de combinații. Din acest punct de vedere, un interes deosebit prezintă combinația $\text{Co}(\text{Sal})_2\text{en}$, ca și derivații ei substituenți, care au proprietatea de a fixa reversibil o moleculă de oxigen per atom de cobalt.

Cei mai simpli liganzi baze Schiff, de acest tip general, se pot obține ușor prin condensarea unei aldehide ca salicilaldehida sau piridin-2-aldehida cu o amină primară bidentată ca etilendiamina, sau *o*-fenilendiamină. Ca și în cazul bazelor Schiff tridentate, grupele azometin determină așezarea atomilor donori într-un singur plan. Datorită acestui fapt, astfel de molecule pot funcționa numai ca liganzi tetradentați plani. În aceste condiții cei patru atomi donori pot fi coordinați la un ion metalic central cu structură plan-pătrată, sau ecuatorial la un ion metalic central octaedric. Dacă lungimea lanțului diaminei este suficient de mare, de exemplu șase atomi de carbon, molecula devine suficient de flexibilă pentru a permite o distribuție tetraedrică a atomilor donori în jurul unui ion metalic central.

Cea mai simplă și cea mai bine cunoscută bază Schiff, aparținând acestui tip general este 1, 2-bi(saliciliden-amino)etan:

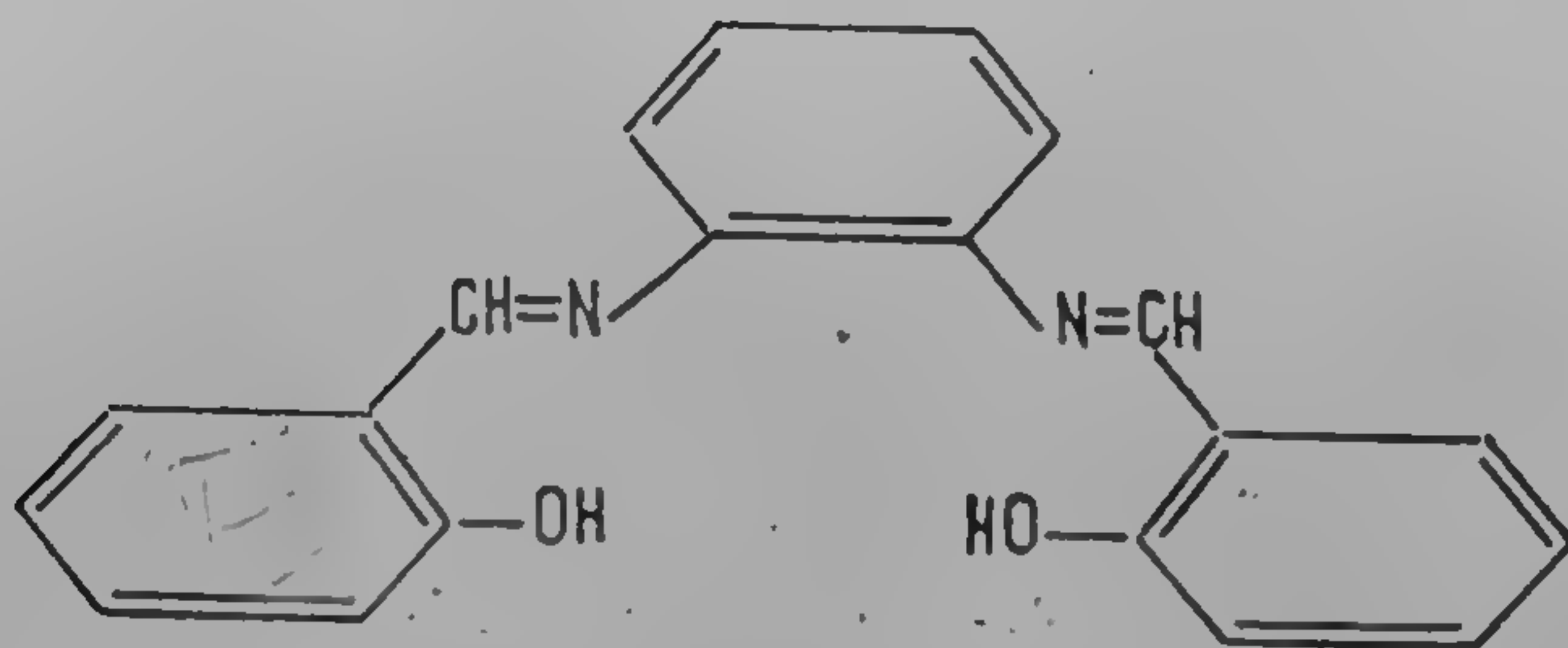


Structura plană a acestei molecule a fost confirmată într-o serie de combinații complexe în care acestea funcționează ca ligand. Analiza cu raze X, efectuată asupra combinației de cupru bivalent, conținând ca ligand această bază Schiff, a stabilit o structură de dimer. Deși unitățile structurale nu sînt complet plane, cei patru atomi donori și atomul central sînt într-un plan. În monohidratul combinației de zinc bivalent, ionul metalic are numărul de coordinație cinci. Cei patru atomi donori ai ligandului sînt

coplanari, atomul metalic fiind situat puțin ($0,34 \text{ \AA}$) deasupra acestui plan, în direcția moleculei de apă, care ocupă a cincea poziție de coordinație în configurația piramidă pătrată.

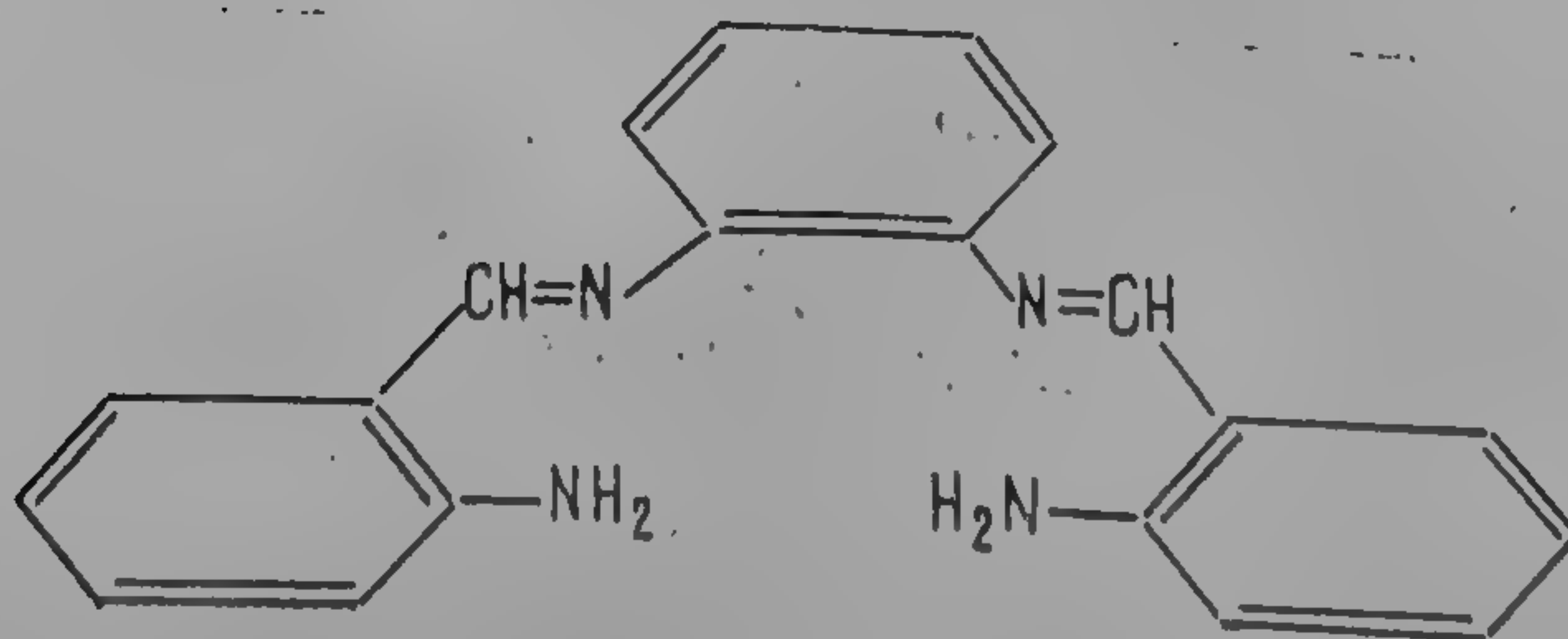
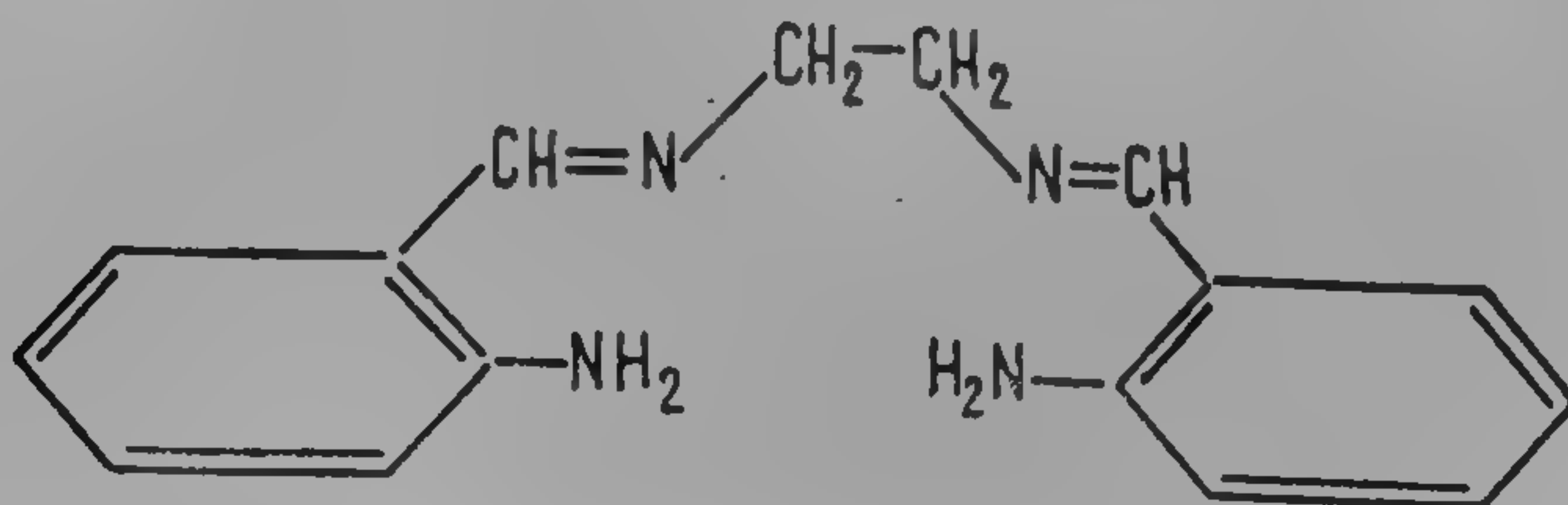
Pentru monohidratul combinației de cupru bivalent cu 1,2-bi(salicil-denamino)propan ca ligand, s-a stabilit o structură asemănătoare, atomul metalic fiind situat cu $0,2 \text{ \AA}$ deasupra planului format de atomii donori ai ligandului.

Condensarea salicilaldehidei cu *o*-fenilendiamina conduce la o bază Schiff tetradentată asemănătoare din punct de vedere structural cu cea mențio-



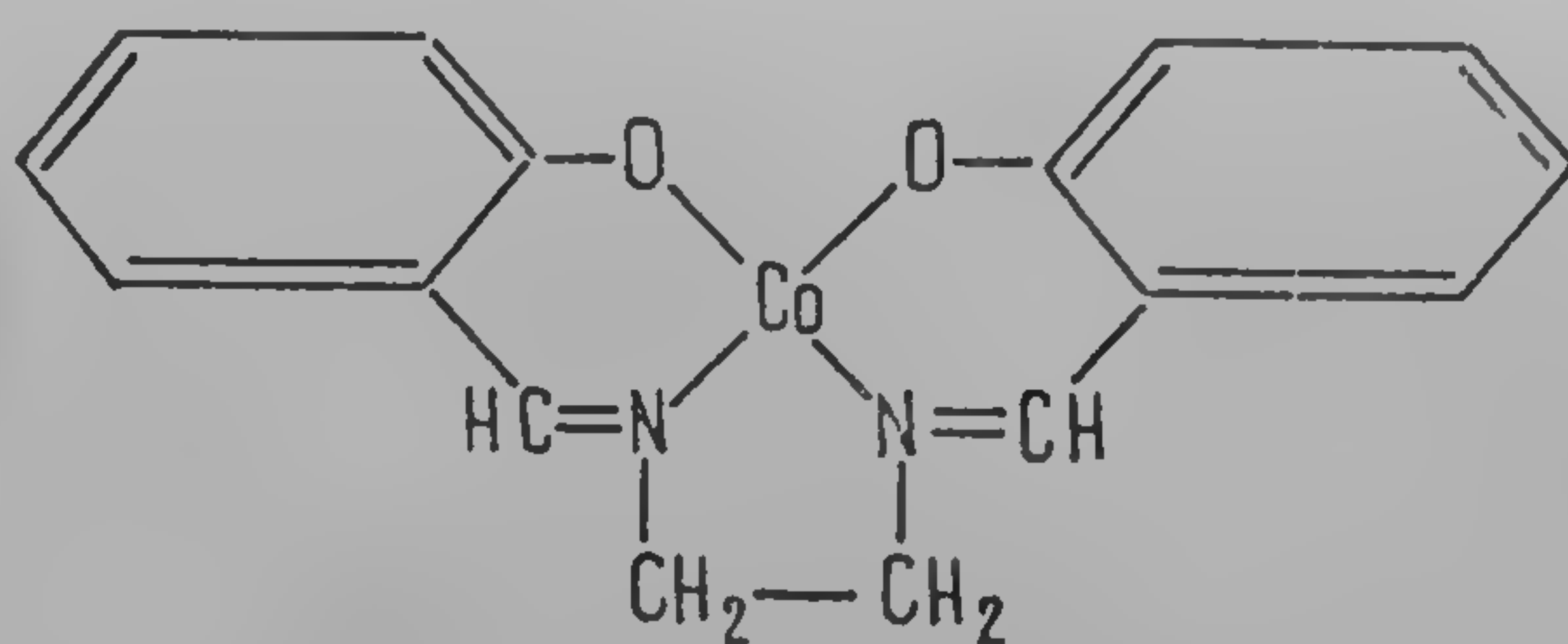
nată mai sus, dar mult mai rigidă decât acesta. Cu ioni metalici tetravalenți, acest ligand formează combinații complexe cu configurația plan-pătrată.

P. Pfeiffer și colaboratorii au preparat și studiat o serie de combinații conținând acest ligand ca și liganzi tetradențați înrudiți structural cu acesta.



Condensarea *o*-aminobenzalhidei cu etilendiamină și *o*-fenilendiamină conduce la liganzi care se comportă în același mod față de ionii metalici bivalenți, ca și liganzii indicați mai sus.

Cercetări recente au arătat că spre deosebire de comportarea față de oxigen, combinația:



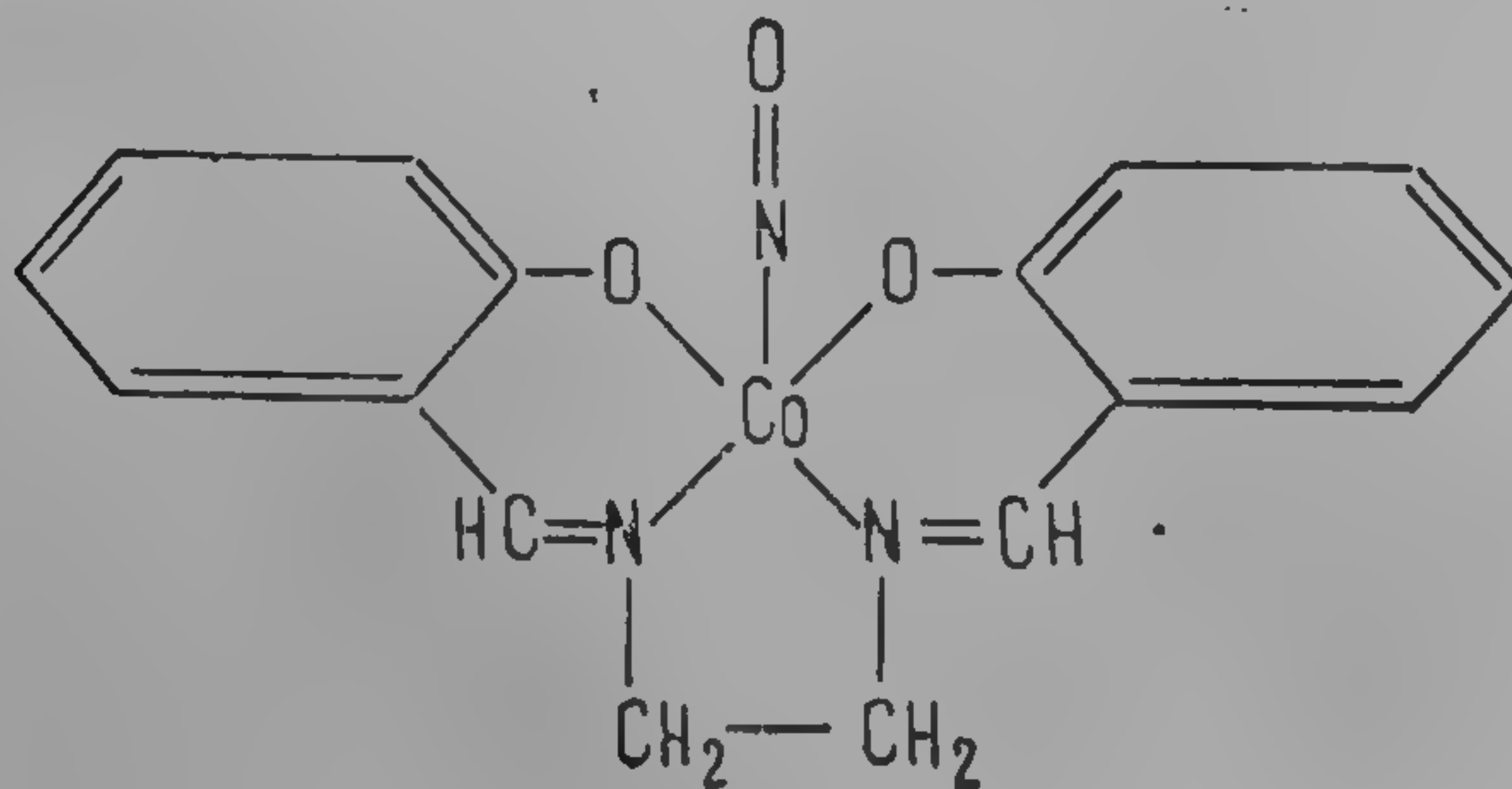
fixează în soluție sau în stare solidă în mod ireversibil oxidul de azot.

Determinările de greutate moleculară arată că aceste combinații sînt monomeri și în consecință pentacoordinate, afară de cazul în care este coordonat solventul.

Derivați nitrosilici asemănători au fost obținuți și de la combinații complexe cu baze Schiff, derivate de la acetilacetonă, trifluoroacetilacetonă sau *o*-hidroxiacetofenonă și etilendiamină ca și de la salicilaldehidă și alte amine.

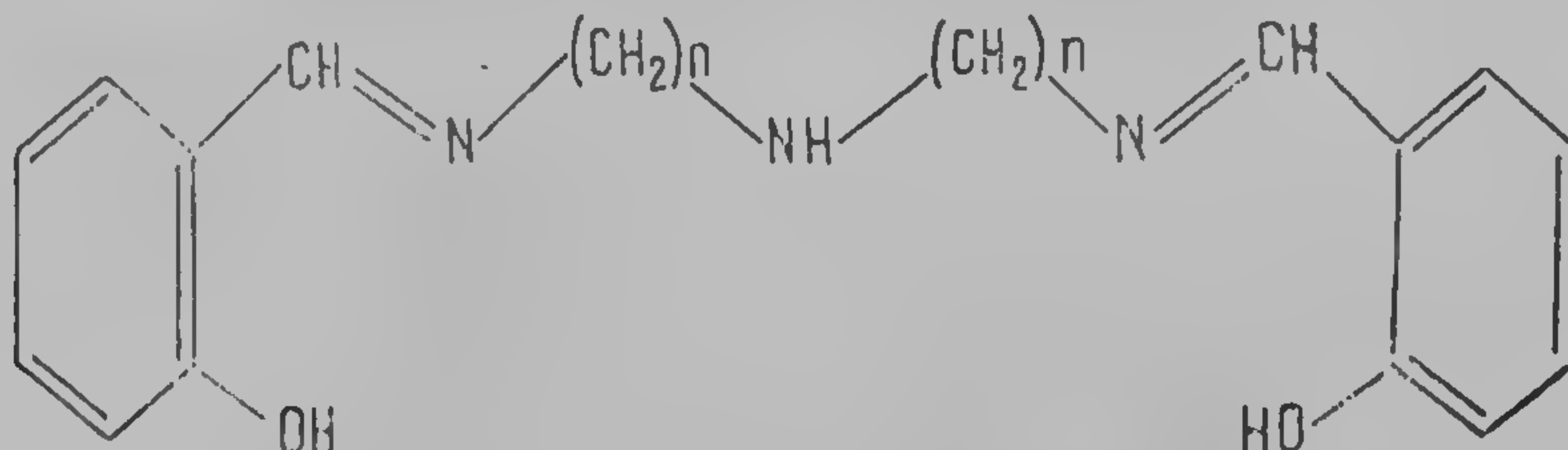
Măsurătorile magnetice conduc la concluzia că aceste combinații nu conțin electroni neîmperecheați și în consecință pot fi descrise formal fie conținînd NO^- coordinat la cobalt(III), fie NO^+ coordinat la cobalt(I).

Variațiile observate în frecvențele de valență ale grupării NO în această serie de derivați mononitrosilici — în funcție de natura substituentului — au fost atribuite variației în caracterul de dublă legătură al legăturii $\text{Co}-\text{NO}$. Determinările de raze X efectuate indică pentru această combinație o structură piramidă pătrată.



Combi-naȚii complexe cu baze Schiff pentadentate

Dacă salicilaldehida este condensată cu dietilentriamina se obȚine o bază Schiff de forma ($n=2$) care poate funcȚiona ca un ligand penta-



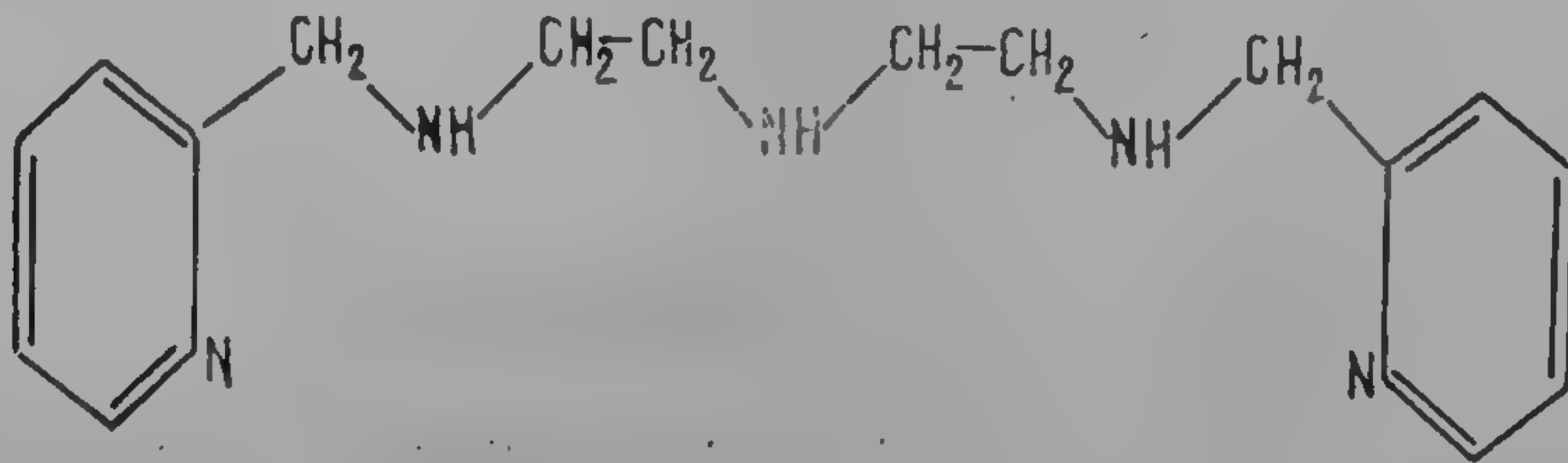
dentat. Coordinarea unei astfel de molecule prin toȚi atomii donori la [un singur atom metalic central ȚntȚmpinȚ ȚnsȚ anumite dificultȚȚi. DatoritȚ faptului cȚ legȚturile de la atomii de azot azometin, trebuie sȚ fie, dupȚ cum se Țtie, coplanare grupa de atomi donori O—N—N trebuie sȚ fie situatȚ Țntr-un plan ecuatorial al octaedrului. CeilȚȚi atomi donori ai moleculei nu pot ocupa douȚ din poziȚiile octaedrice rȚmase, deoarece a doua grupȚ de atomi donori N—N—O trebuie sȚ fie de asemenea coplanarȚ, ceea ce ar conduce la suprapunerea atomilor de oxigen terminali.] Țn literatura de specialitate este semnalatȚ o combinaȚie a cobaltului bivalent cu aceastȚ bazȚ Schiff, dar nu se menȚioneazȚ nimic referitor la structura ei. Prin lungirea lanȚului de atomi de carbon, Țntre atomii de azot, molecula capȚȚ o flexibilitate suplimentarȚ, ceea ce permite neplanaritatea grupei de atomi donori O—N—N.

De fapt Țn asemenea condiȚii, un aranjament plan devine mai puȚin stabil din cauza ȚngrȚmȚdirii sterice la care ar conduce.

Cu baza Schiff, corespunzȚtoare formulei de mai sus Țn care $n=3$, s-a obȚinut o combinaȚie a cobaltului bivalent Țn stare anhidrȚ care a fost formulatȚ ca o combinaȚie complexȚ pentacoordinatȚ.

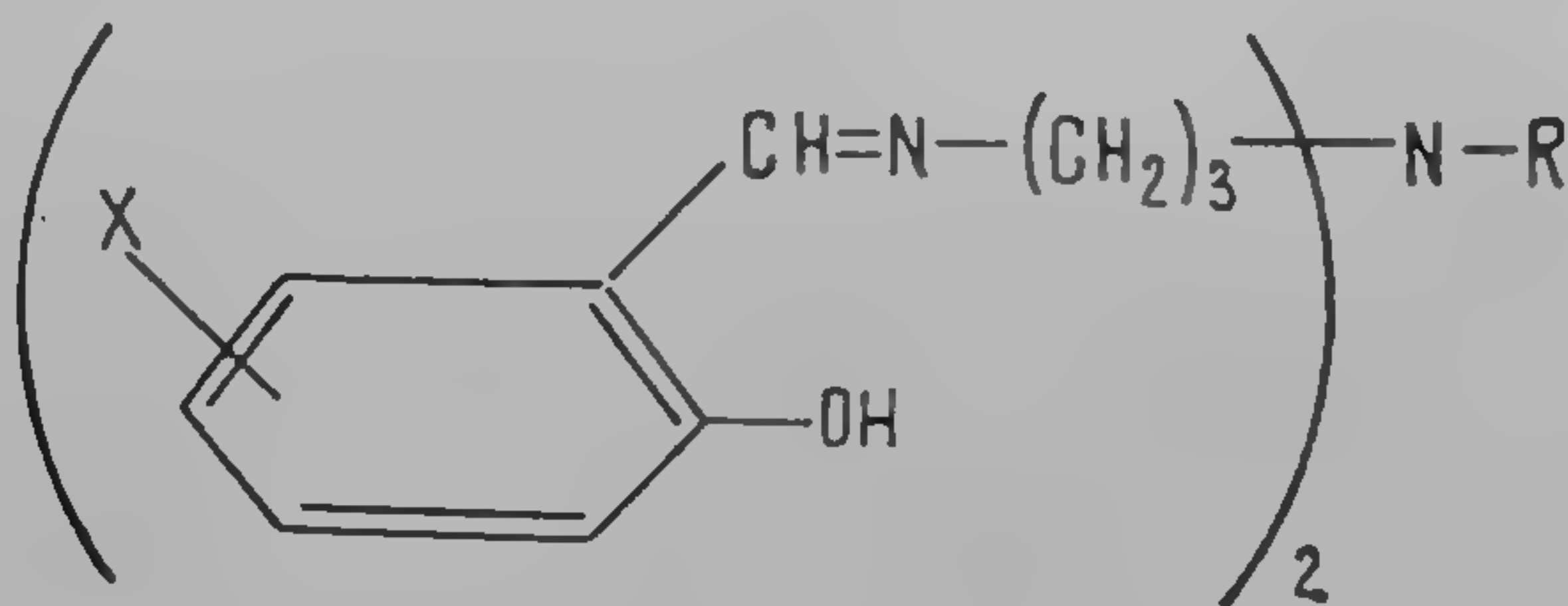
DeȚi nu existȚ o dovadȚ directȚ care sȚ indice cȚ aceastȚ bazȚ Schiff funcȚioneazȚ cu un ligand pentadentat, modelele moleculare aratȚ cȚ acest lucru este posibil.

Reducerea dublelor legȚturi la atomii de azot ȚndepȚrteazȚ constrȚngerile sterice despre care s-a menȚionat — permiȚȚnd astfel o flexibilitate mult mai mare a moleculelor respective. De exemplu, molecula:



funcȚioneazȚ ca un ligand pentadentat care poate adopta practic cu aceeaȚi uȚurinȚȚ oricare din configuraȚiile posibile pentru un astfel de ligand.

În scopul de a obține mai multe informații asupra stereochemiei neobișnuite a combinațiilor complexe pentacoordinate, Sacconi și Bertini [12] au preparat o serie de combinații ale unor metale tranziționale 3d folosind ca liganzi baze Schiff potențial pentadentate. Acestea au fost obținute de la salicilaldehide substituie și dipropilentriamine cu formula:



caracterizate prin grupa de atomi donori N_3O_2 . Pentru $R=H$, baza Schiff respectivă va fi prescurtată prin (X-Sal DPT), iar pentru $R=CH_3$ prin (X-Sal-Me DPT).

Cercetările efectuate au stabilit că pentru un metal dat, combinațiile obținute cu ambele baze Schiff au spectre de reflexie asemănătoare independent de substituentul X la ciclul salicilaldiminei. Pe de altă parte, rezultatele măsurătorilor de greutate moleculară și asemănarea spectrelor în stare solidă și în soluție conduc la concluzia că aceste combinații sînt prezente întotdeauna ca molecule monomere care pot fi formulate ca $[X-Sal DPT]M^{II}$ și $[X-Sal Me DPT]M^{II}$.

Măsurătorile IR efectuate asupra derivaților pentru care $R=H$ arată că azotul grupei amino este de asemenea coordonat la metal. Pe baza acestor date s-a atribuit combinațiilor respective o structură pentacoordinată. Acestea reprezintă primele combinații pentacoordinate ale metalelor tranziționale 3d cu un singur ligand pentadentat.

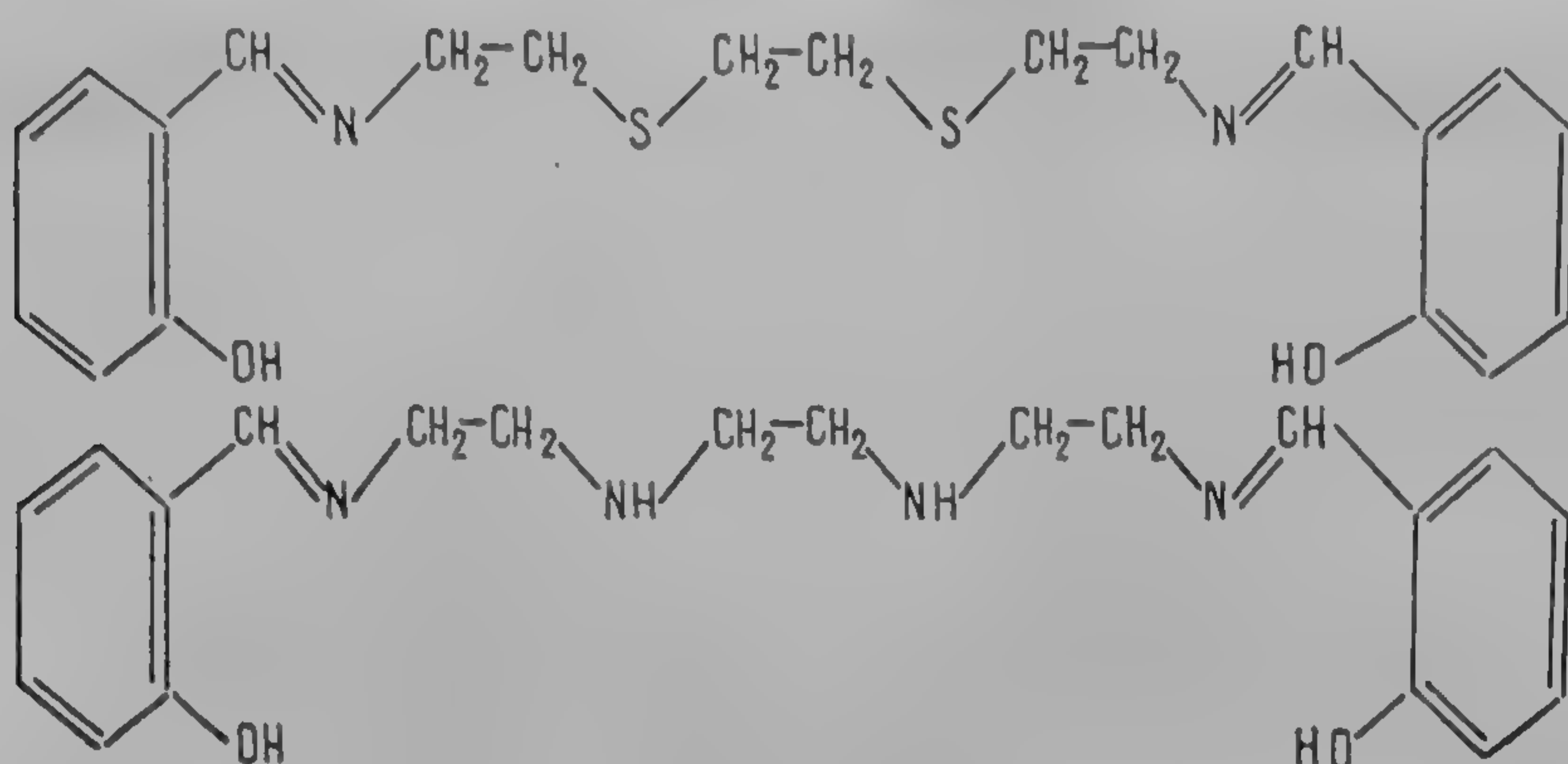
Comportarea magnetică și spectrală a acestor combinații este compatibilă cu o structură pentacoordinată spin-înalț. Datele preliminare ale unei analize tridimensionale cu raze X, efectuată asupra combinației $[H-Sal MeDT]Ni(II)$, indică un aranjament pentacoordinat al atomilor donori, intermediar între bipiramida trigonală și piramida pătrată.

Cu o moleculă de piridină, combinațiile de nichel de tipul indicat mai sus formează aducți hexacoordinați.

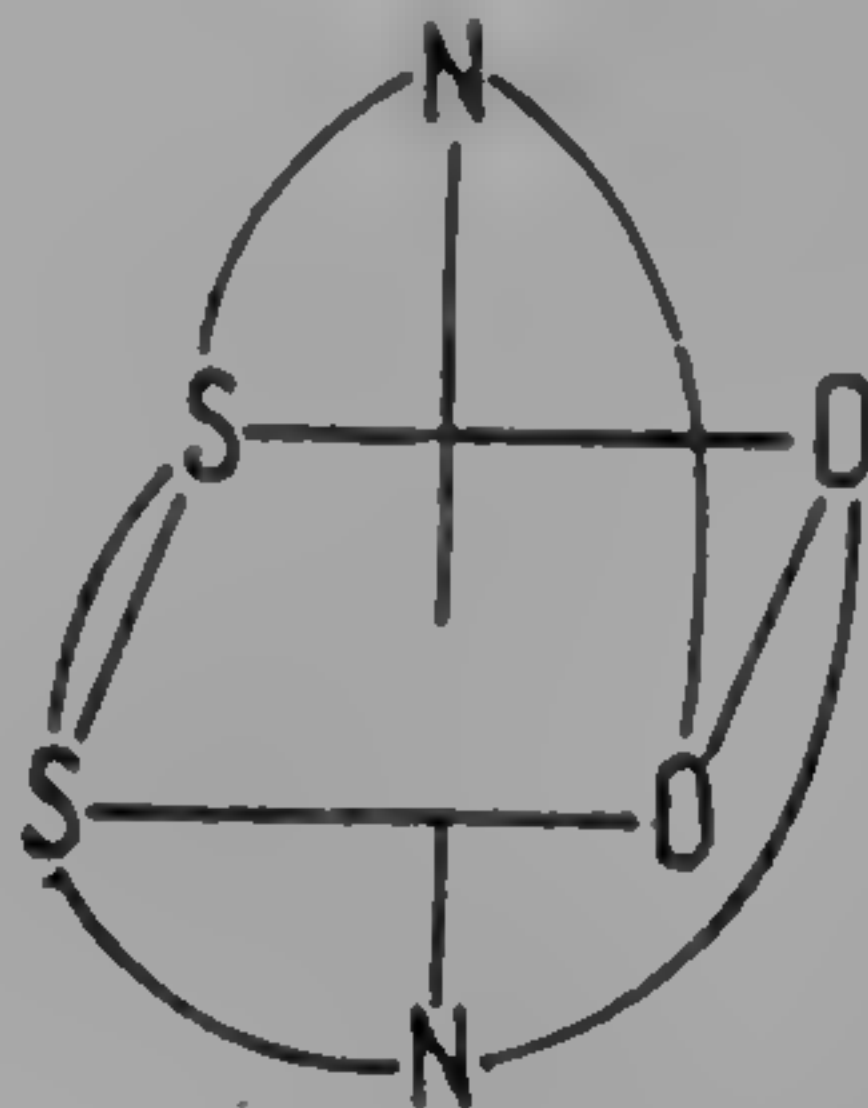
Combinații complexe cu baze Schiff hexadentate

Dintre bazele Schiff care pot funcționa ca liganzi hexadentați, cele mai importante sînt 1, 8-bi(salicilidenamino)-3, 6-ditiooctan și baza Schiff înrudită structural cu acesta, care se poate obține prin condensarea

salicilaldehidei cu trietilentetramină. Acești liganzi se pot coordina la un atom metalic central octaedric, practic fără constrângere sterică.



Cu primul ligand, cobaltul(III) formează combinații diamagnetice, care se comportă ca electroliți 1 : 1. Cationul complex respectiv a fost rezolvat în antipozi optici, cu d- α -bromo camfor- π -sulfonat ca agent de dedublare. (V. Izomeria optică). Din cei patru izomeri geometrici posibili pentru o astfel de combinație, fiecare susceptibil de rezolvare în antipozi optici, configurația reprezentată schematic:



se poate realiza cel mai ușor din punct de vedere al deformării. Stabilitatea unui asemenea aranjament este determinată de necesitatea realizării unei dispoziții practic plane a legăturilor în jurul fiecărui atom de azot azometin și a unei dispoziții piramidale a legăturilor în jurul fiecărui atom de sulf.

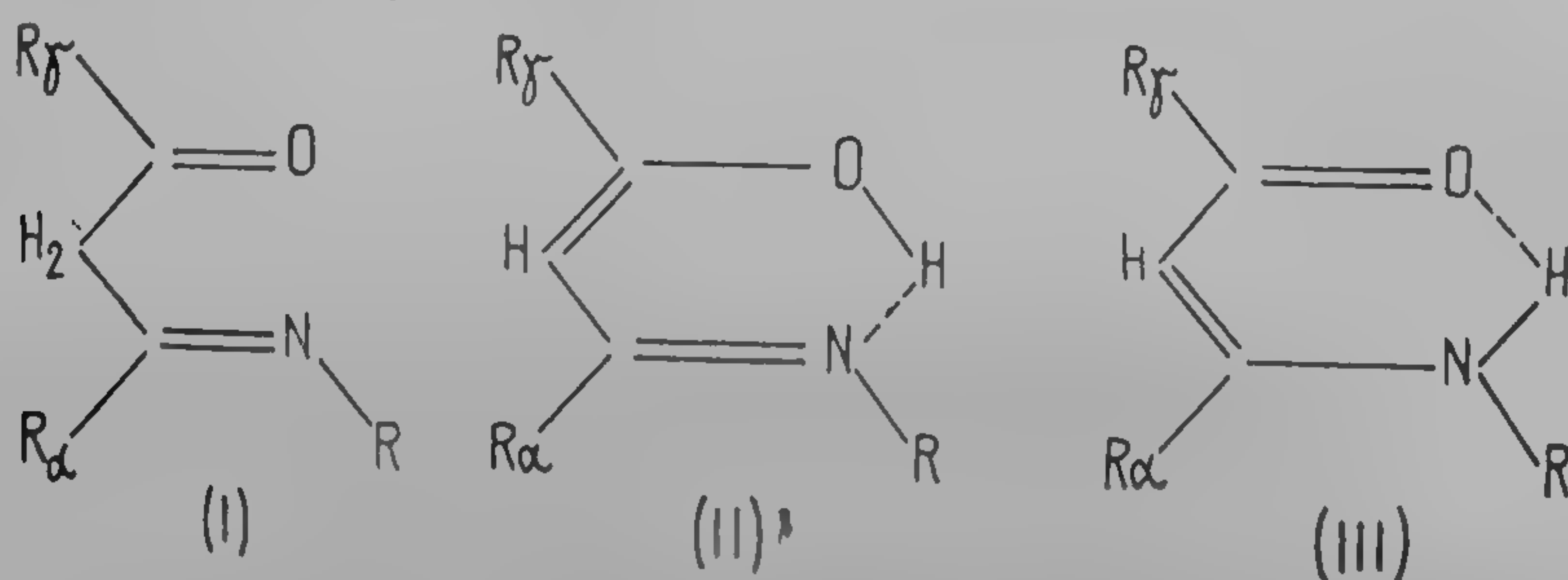
Aceasta este situația în sistemele în care atomul de azot este legat de cel de sulf printr-o grupare dimetilen sau *o*-fenilen. În sistemele în care numărul atomilor de carbon care leagă acești atomi donori este mai mare de cît doi, de exemplu, trei, pot fi stabilizați și alți izomeri geometrici ai combinațiilor de acest tip.

Pornind de la această idee, Dwyer și colaboratorii [13] au stabilizat — în funcție de numărul atomilor de carbon care leagă atomii donori — unul sau doi izomeri geometrici ai combinațiilor de cobalt (III) cu liganzi de acest tip.

c. COMBINAȚII COMPLEXE CU β -CETOAMINE

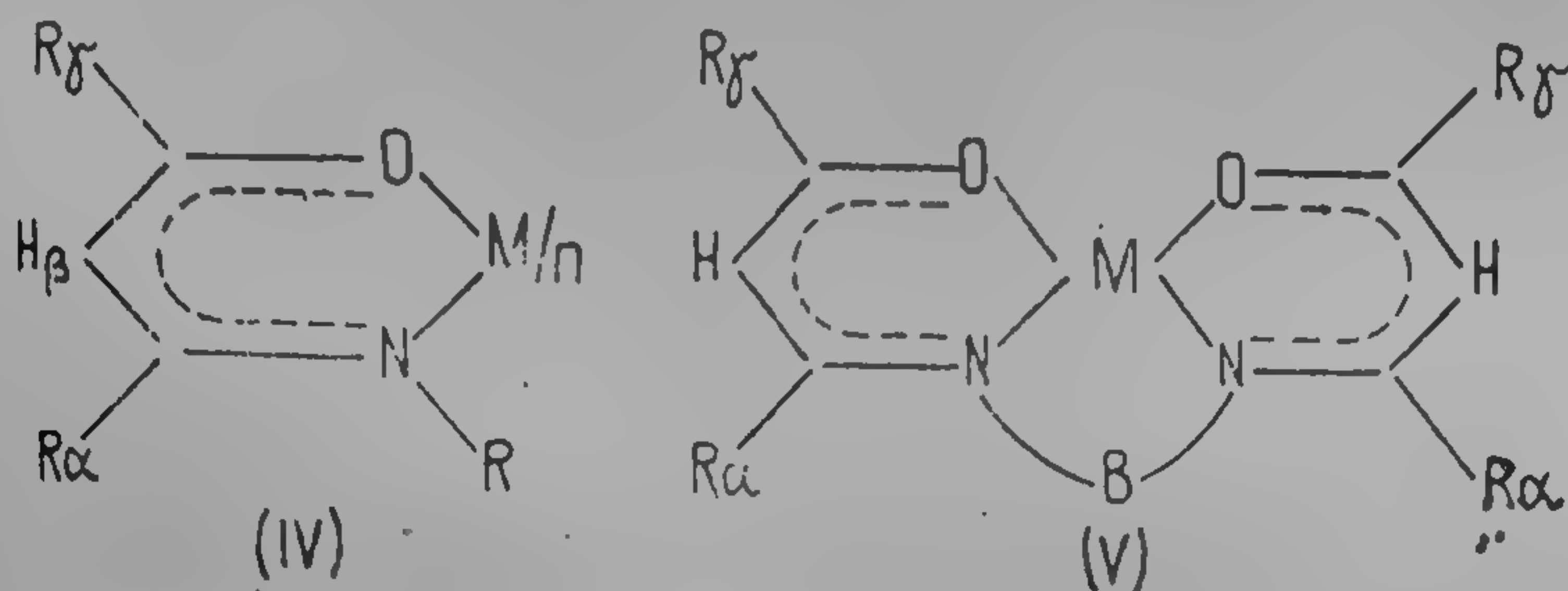
Foarte asemănătoare combinațiilor complexe cu salicilaldiamine, discutate mai sus sînt combinațiile în care drept ligand funcționează o bază Schiff de tipul β -cetoamină. Această asemănare rezultă în primul rînd din faptul că în ambele sisteme există același grup de atomi donori, iar în al doilea rînd din faptul că în fiecare grupă de combinații complexe se formează cicluri chelate conjugate de șase membri.

β -Cetoaminele se formează prin condensarea aminelor primare cu β -dicetone sau β -cetoaldehide. Produșii astfel obținuți pot exista în trei forme tautomere distincte, și anume:



Cercetarea acestui echilibru prin rezonanță magnetică protonică, pentru o varietate mare de produși, a condus la concluzia că modificarea III a cetoaminei chelate predomină (>95 moli % în solvenți nepolari).

β -Cetoaminele formează cu un număr mare de ioni ai metalelor tranziționale combinații complexe a căror structură poate să aparțină la unul din tipurile generale reprezentate schematic mai jos:



Stereochimia acestor combinații prezintă unele din particularitățile întâlnite la combinațiile cu salicilaldimine.

Astfel, asemănător combinațiilor $(\text{salicilaldimină})_2\text{Ni}$ (II) stereochemia combinațiilor de nichel cu β -cetoamine de tipul IV depinde într-o măsură considerabilă de particularitățile sterice ale substituentului R. În soluțiile de solvenți care nu coordonează, ale unora din aceste combinații se stabilesc echilibre configuraționale între specii para- și diamagnetice (echilibre plan pătrat-tetraedrice).

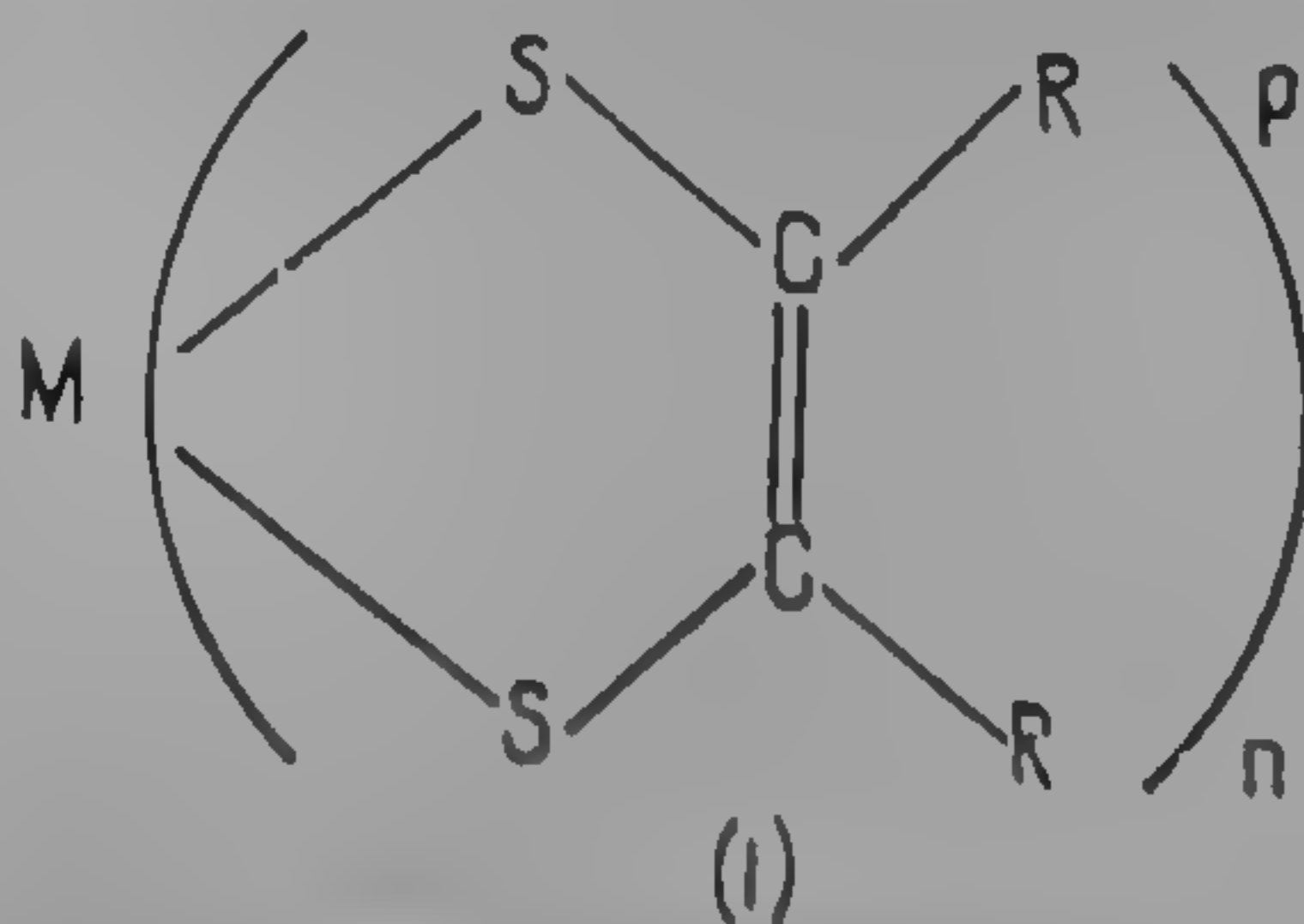
- [1] Ciampolini, M., Maggio, F. și Cavaiano, F. P. *Inorg. Chem.*, 3, 1188, (1964).
- [2] Chakravorty, A. și Holm, R. H. *Inorg. Chem.* 3, 1521, (1964).
- [3] Chakravorty, A. *Inorg. Chem.* 4, 127, (1965).
- [4] Sacconi, L., Nannelli, P. și Campigli, U. *Inorg. Chem.* 4, 818, (1965).
- [5] Sacconi, L., Nannelli, P., Nardi, N. și Campigli, U. *Inorg. Chem.* 4, 943, (1965).
- [6] Orioli, L., Vairo, M. D. și Sacconi, L. *J. Am. Chem. Soc.* 88, 4383, (1966).
- [7] Sacconi, L., Ciampolini, M. și Speroni, G. P. *Inorg. Chem.* 4, 1116, (1965).
- [8] Sacconi, L. și Bertini, I. *Inorg. Chem.* 5, 1520, (1966).
- [9] Sacconi, L. și Campigli, U. *Inorg. Chem.* 5, 606, (1966).
- [10] Sacconi, L., Nardi, N. și Zanobini, F. *Inorg. Chem.* 5, 1872 (1966).
- [11] Poddar, S. N. și Adhya, J. N. *Ind. J. Chem.* 312, 530, (1965).
- [12] Sacconi, L. și Bertini, I. *J. Am. Chem. Soc.* 88, 5180, (1966).
- [13] Dwyer, F. P., Gill, N. S., Gyarfás, E. C. și Lions, F. *Jt Am. Chem. Soc.* 74, 4188, (1952).

3. CHELAȚI METALICI CONȚINÎND LIGANZI BIDENTAȚI CU ATOMI DONORI SULF. COMBINAȚII COMPLEXE ÎNRUDITE PRIN REACȚII DE TRANSFER DE ELECTRONI

Prepararea în 1962 a combinațiilor complexe plan-pătrate de cobalt și nichel bivalent, conținând ca ligand anionul maleonitril-ditiolului, de forma $[M(mnt)_2]^{2-}$ ca și a combinației $Ni(S_2C_2Ph_2)_2$, a stimulat un interes considerabil în chimia coordinativă a combinațiilor complexe cu liganzi bidentați cu atomi donori sulf.

De atunci cercetările efectuate în scopul preparării și caracterizării unui număr cât mai mare de combinații complexe conținând astfel de liganzi au cunoscut o dezvoltare considerabilă.

Interesul deosebit pe care îl prezintă combinațiile de acest tip reprezentate prin formula generală:



constă în primul rând în faptul că folosirea acestor liganzi a permis stabilizarea anumitor structuri în combinațiile complexe, și anume o structură plan-pătrată pentru o varietate mare de ioni metalici centrali în combi-

națiile cu număr de coordinație patru și o structură neobișnuită de prismă trigonală în combinațiile complexe cu număr de coordinație șase.

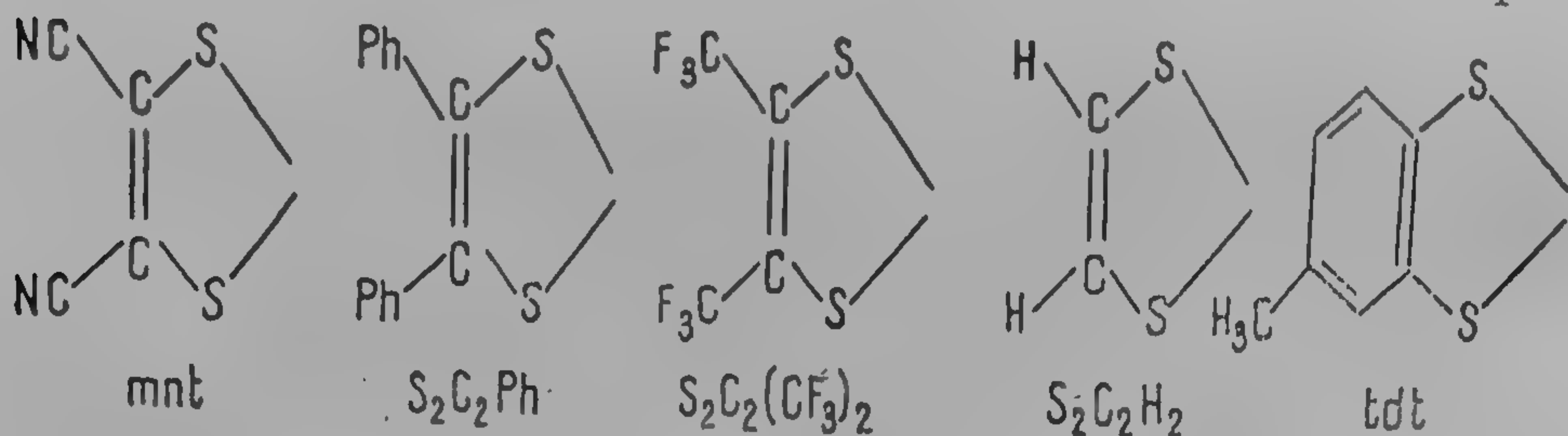
În al doilea rând, aceste combinații prezintă o proprietate deosebită, și anume aceea de a participa ușor la reacții reversibile de transfer de electroni, fără modificarea geometriei coordinației.

Acest lucru a permis obținerea unei varietăți mari de combinații cu sarcină totală 0, -1, -2, pentru combinațiile tetracoordinate, respectiv 0, -1, -2, -3, pentru combinațiile hexacoordinate și în consecință studierea unor combinații analoge ale unui metal în stări de oxidare formal diferite ale acestuia.

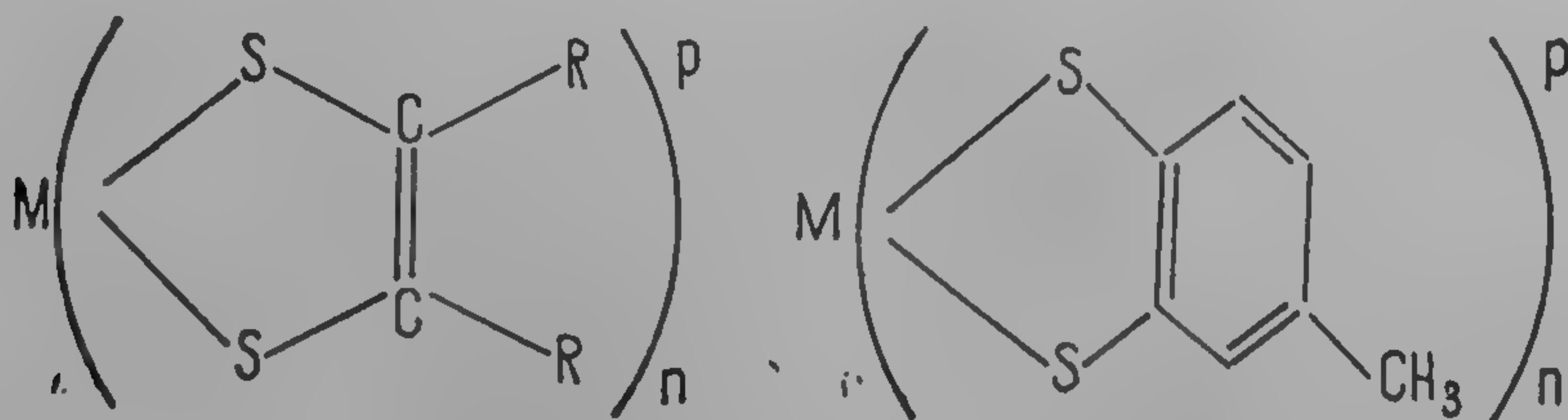
Lucrările efectuate în acest domeniu sînt pe de o parte lucrări de sinteză care au urmărit izolarea diverșilor membri ai seriilor de transfer de electroni, iar pe de altă parte lucrări care au avut ca scop caracterizarea acestor combinații prin cercetarea proprietăților lor magnetice și încercări de elucidare a configurației lor electronice detaliate.

Datorită acestui fapt α -ditiodicetonele și derivații lor au devenit unii dintre cei mai interesați liganzi în chimia coordinativă modernă a metalelor tranziționale. În sisteme ca $RC(=S)C(=S)R$, tendința atomilor de sulf de a forma legături cu metalele este în mod unic combinată cu o afinitate mare a ligandului pentru electroni ceea ce conduce la combinații complexe caracterizate prin multe proprietăți fizice și chimice neobișnuite și neîntîlnite la alte sisteme.

Liganzii care generează astfel de combinații aparțin următoarelor tipuri



iar formulele generale ale combinațiilor complexe respective pot fi reprezentate

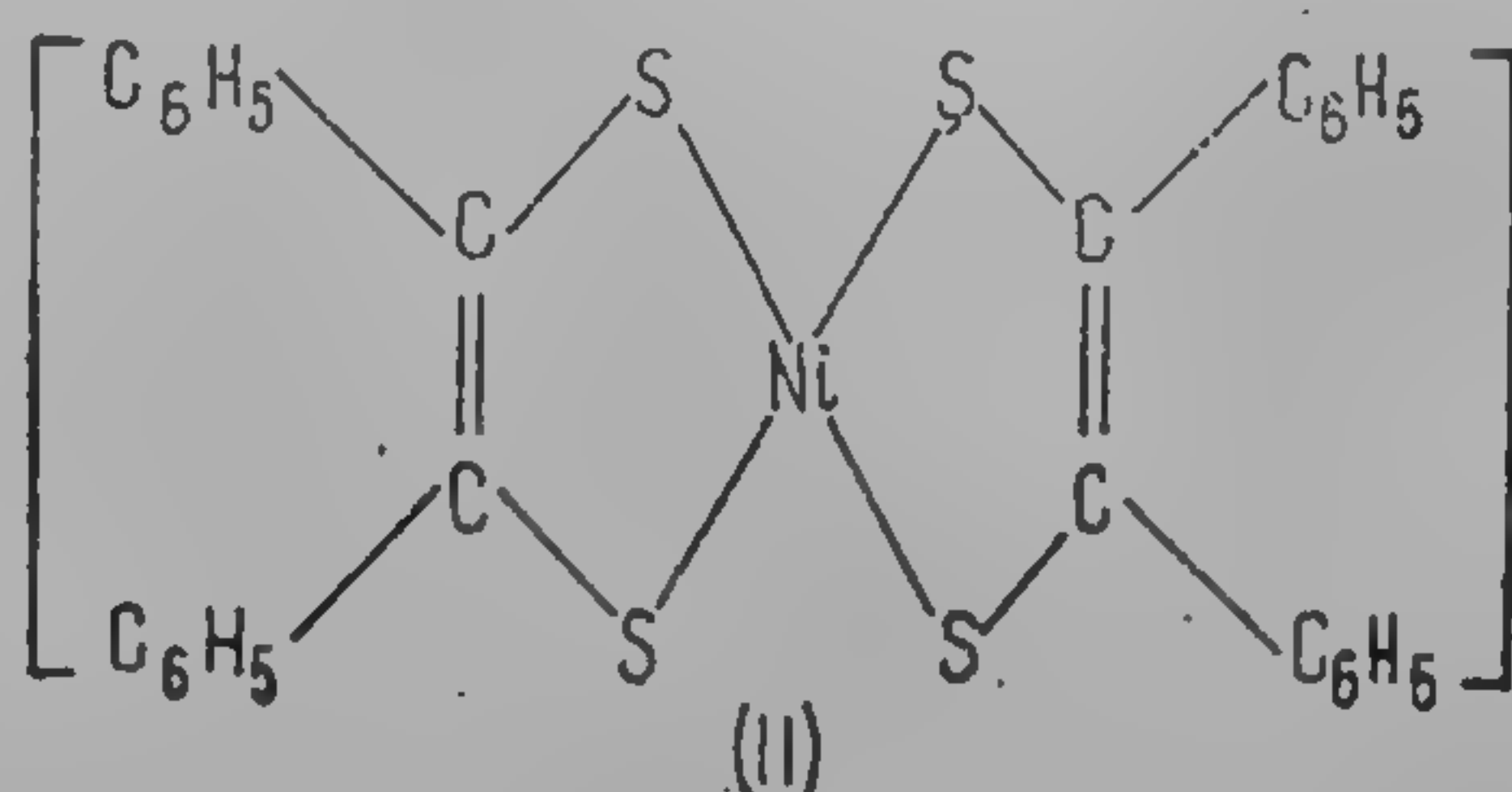


$R = CN, C_6H_5, CF_3, CH_3, H,$
 $n = 2; p = 0, -1, -2; M = Co, Ni, Cu, Pd, Pt, Au, Rh, Ag,$
 $n = 3; p = 0, -1, -2, -3; M = V, Cr, Mo, W, Re, Co,$

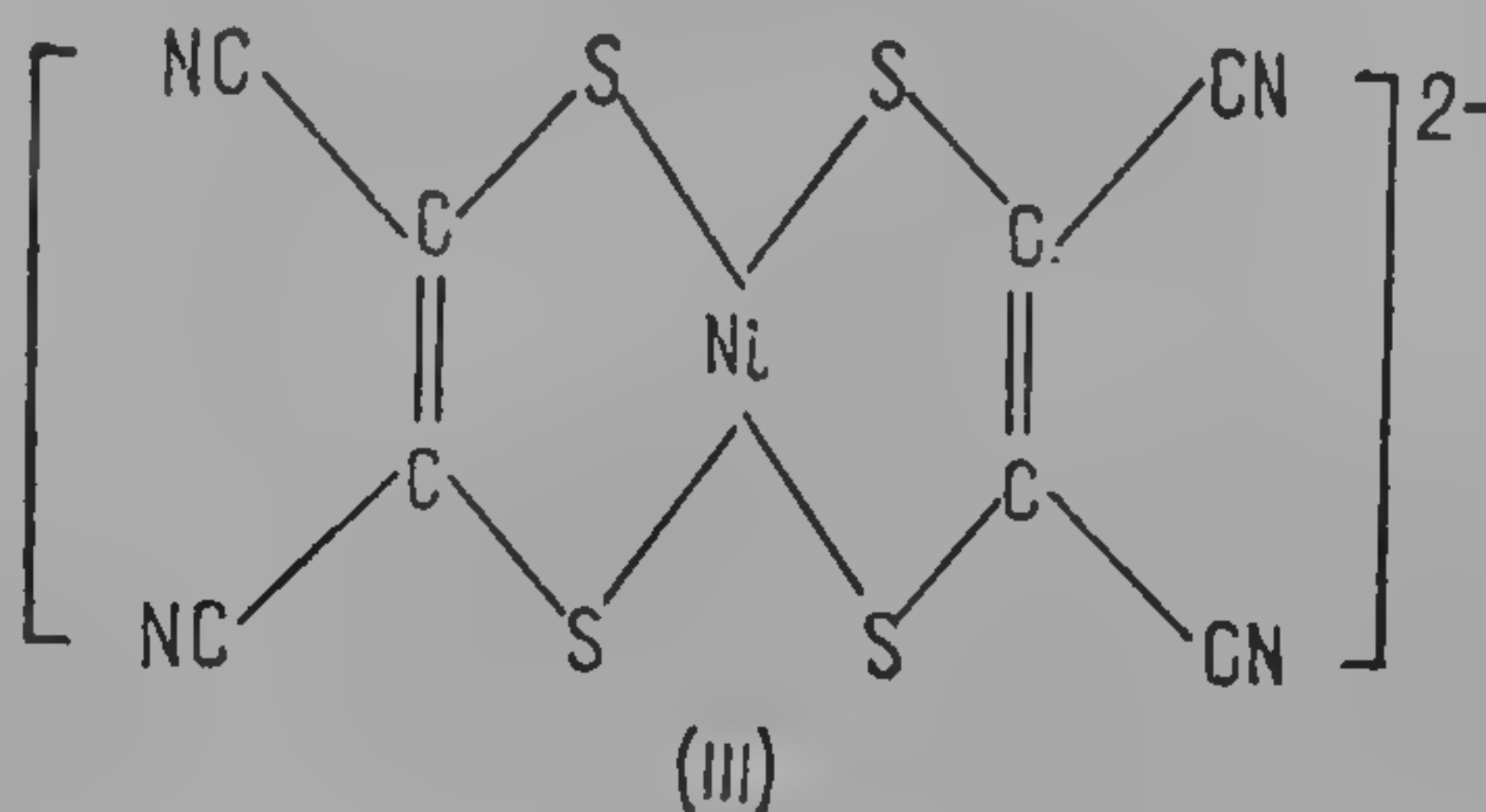
În cele ce urmează vor fi descrise câteva din cele mai importante tipuri de combinații complexe, legate prin reacții de transfer de electroni, pentru numărul de coordinație patru și șase, ca și unele considerații asupra structurii lor electronice și proprietăților lor magnetice.

a. COMBINAȚII COMPLEXE CU NUMĂR DE COORDINAȚIE PATRU

În 1962, Schranzer și Mayweg [1] obțin primul membru al acestei clase noi de combinații complexe, anume $\text{Ni}(\text{C}_2\text{S}_2\text{Ph}_2)_2$ compus neutru diamagnetic reprezentat prin formula (II):



Curînd după aceea Gray și colaboratorii [2] prepară și caracterizează un număr de combinații conținînd ca ligand dianionul maleonitrilditiolului, mnt de formula generală $[\text{NBu}_4]_2[\text{M}(\text{mnt})_2]$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Cu}, \text{Zn}$); reprezentate prin formula (III):



Dacă se examinează combinațiile de nichel cu formulele (II) și (III) se constată o diferență de doi electroni între sistemele formate de metalul central și ciclurile chelate, — fără considerarea substituenților.

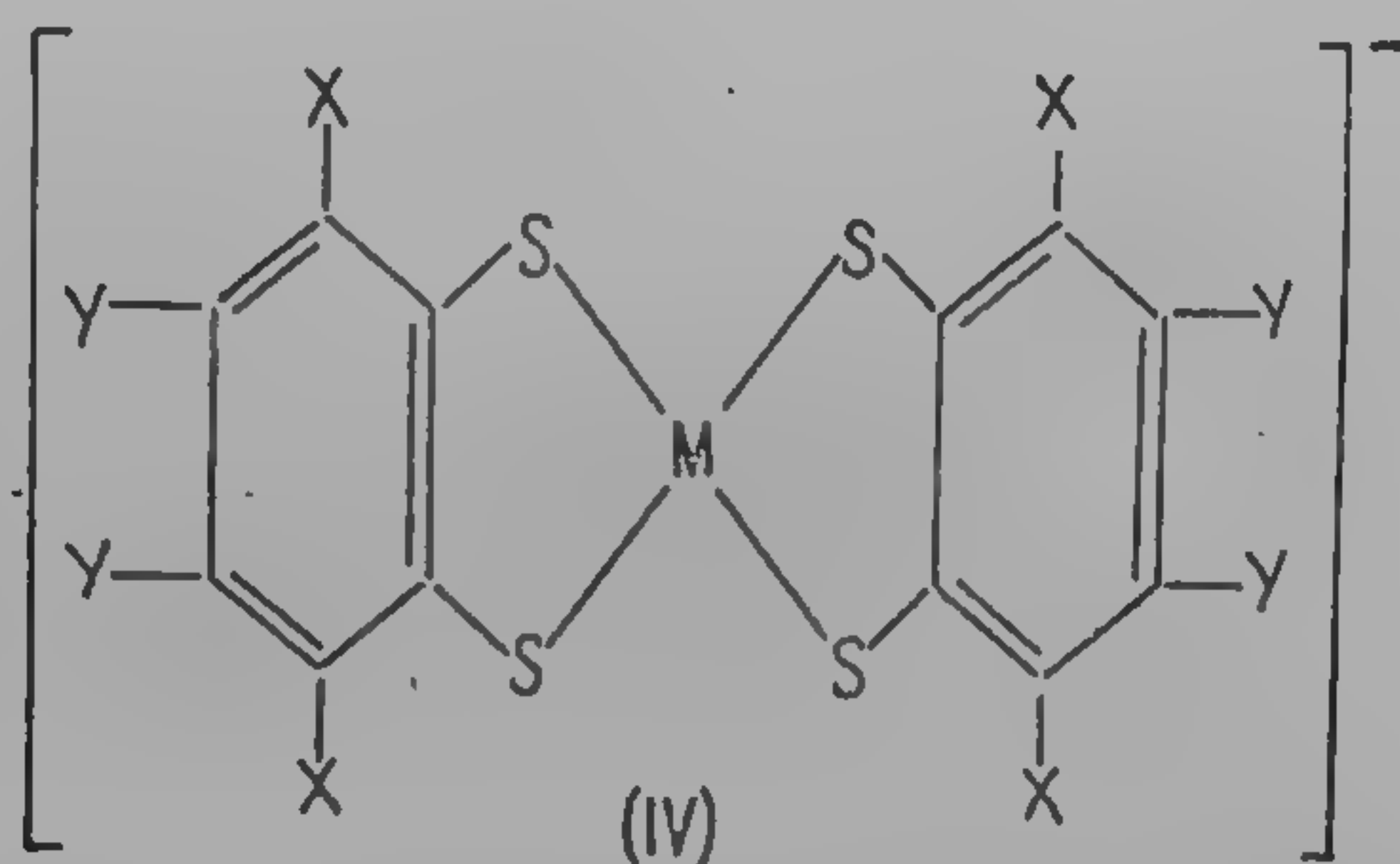
Obținerea ușoră a acestor două combinații indică o stabilitate mare pentru ambele configurații electronice. Combinația de tipul (II) ca și speciile înrudite permit obținerea prin reducere a mono sau dianionilor, în timp ce combinația reprezentată prin formula (III) și speciile înrudite pot fi oxidate la un monoanion sau la compusul neutru.

După ce primele combinații conținînd ca ligand dianionul maleonitrilditiolului cu formula generală $\text{R}_2[\text{M}(\text{mnt})_2]$, unde R este un ion pozitiv oarecare au fost descrise și caracterizate pe scurt de Gray, studiile efectuate în continuare au condus la izolarea și caracterizarea altor serii de combinații cu același ligand. Astfel au fost preparate combinații cu formula gene-

rală $R_2[M(mnt)_2]$ conținând ca ion central alte metale tranzitionale [3] ca și seria de combinații cu formula generală $R[M(mnt)_2]$.

În seria $[M(mnt)_2]^{2-}$ merită să fie menționate în special două combinații și anume $[Rh(mnt)_2]^{2-}$ și $[Au(mnt)_2]^{2-}$ care sînt considerate a fi primele exemple bine definite de combinații mononucleare ale rodiului și aurului bivalent.

Cu toluen-3, 4-ditiol (tdt) ca ligand s-au obținut, de asemenea, o serie de combinații complexe plan-pătrate, cu proprietăți magnetice deosebit de interesante [4]. De exemplu, cu nichel ca atom central au fost caracterizate combinațiile: $Ni(tdt)_2$, $Ni(tdt)_2^-$ și $Ni(tdt)_2^{2-}$ dintre care combinația $Ni(tdt)_2$ paramagnetică ($S=1/2$) este cea mai stabilă la aer. Folosind un ligand înrudit structural cu toluen-3, 4-ditiol (tdt) dar cu mai mulți substituenți la ciclu, Gray și colaboratorii [6] au preparat și caracterizat o serie de combinații complexe plan-pătrate cu formula generală $[(n-C_4H_9)_4N][M(S_2C_6X_2Y_2)_2]$ reprezentate prin structura (IV)



unde $M=Co, Ni$ și Cu

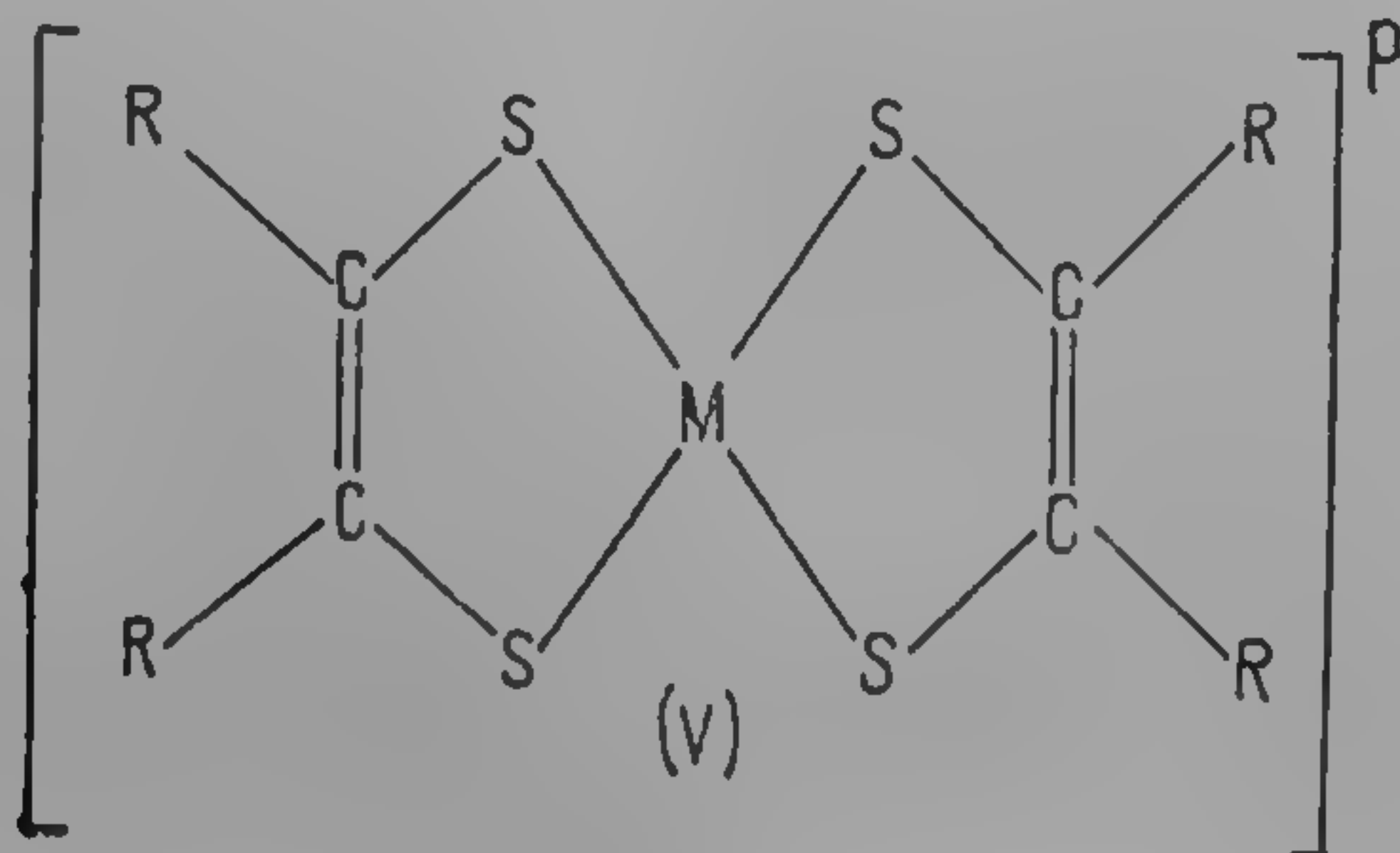
$X=Y=H, CH_3Cl$

$X=H, Y=CH_3$

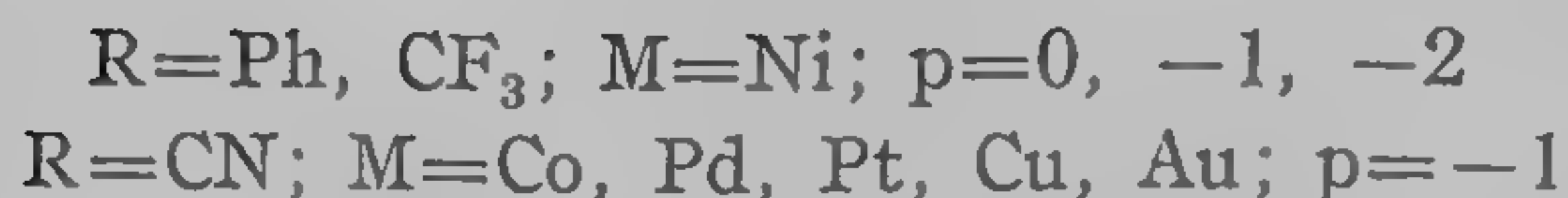
Un astfel de sistem permite cercetarea în mod sistematic a efectului diferențelor substituenți asupra structurii electronice a grupării $M-S_4$.

Rezultatele determinărilor efectuate de acești cercetători arată că proprietățile spectrale și magnetice ca și potențialele de semiundă depind într-o măsură considerabilă de natură electronică a substituentului.

Folosind reacțiile de transfer de electroni la care participă aceste combinații Davison și colaboratorii [5] au obținut unii din membrii corespunzători a trei serii de combinații cu formula (V):



unde:



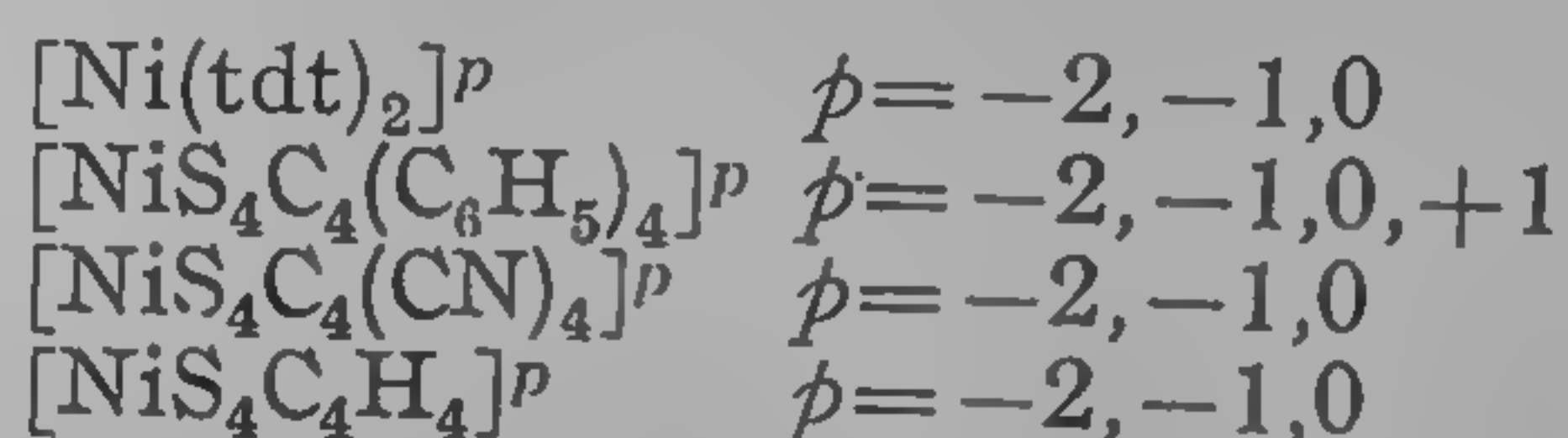
Printre combinațiile astfel preparate se găsesc exemple de combinații tetracoordinate bine definite ale nichelului cu stare fundamentală dublet ca și primele exemple de combinații paramagnetice tetracoordinate ale paladiului și platinei. Recent, Schranzer și Mayweg [1] relatează sinteza și proprietățile primelor combinații conținând ligandul nesubstituit, ditioglixal $\text{HC}(=\text{S})\text{C}(=\text{S})\text{H}$, cu formula generală $[\text{M}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_2)_2]^p$.

Combinația respectivă de nichel, $\text{NiS}_4\text{C}_4\text{H}_4$, este diamagnetică, plan-pătrată, monomeră. Proprietățile chimice ale acesteia sînt foarte asemănătoare cu acelea ale combinațiilor d^8 cu α -ditiodicetone înrudite, $\text{M}(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)_2$.

După cum s-a menționat, o altă caracteristică deosebit de importantă a combinațiilor complexe conținând astfel de liganzi este ușurința cu care acestea participă la reacții de transfer de electroni. Aceste reacții pot fi efectuate în mod chimic sau electrochimic. Numeroasele cercetări efectuate au demonstrat în mod clar această proprietate pentru toate combinațiile cu formula generală I (în care $R = \text{CN}, \text{CF}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{H}$).

Prin astfel de reacții s-au obținut specii cu sarcina totală $p = 0, -1, -2$. În unele cazuri s-au obținut speciile corespunzătoare tuturor valorilor lui p , în alte cazuri însă s-au obținut numai unele din aceste specii.

Pentru sistemul $[\text{Ni}-\text{S}_4]^p$, au fost obținute în majoritatea cazurilor, toate speciile ionice posibile, și anume:



Aceste specii au fost izolate sau detectate polarografic în diverși solvenți. Reacțiile de transfer de electroni ale acestor combinații sînt folosite pentru prepararea diversilor membri ai seriei.

Liganzii bidentati conținînd sulf ca atom donor, de tipul celor menționați mai sus prezintă un interes deosebit și datorită stabilizării configurației plan-pătrate pentru un număr mare de ioni metalici centrali cu structuri electronice neobișnuite.

Determinările structurale de raze X, efectuate asupra unora dintre aceste combinații, au procurat o dovadă directă a configurației lor.

În seria $[\text{M}(\text{mnt})_2]^p$ au fost efectuate determinări structurale asupra combinațiilor: $[(n-\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Co}(\text{mnt})_2]$ [7], $[(n-\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Cu}(\text{mnt})_2]$ [7] și $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ [8]. Aceste determinări indică un aranjament plan al atomilor de sulf în jurul ionului metalic central, cu o oarecare deviere de la planaritate în unele cazuri, aranjament care pare să fie independent de natura metalului central M și de sarcina p .

Pe lângă această dovadă directă există și dovezi indirecte pe baza cărora se poate stabili structura plan-pătrată a combinațiilor conținînd liganzi de acest tip, înrudiți structurali.

Astfel nu există încă nici o dovadă directă asupra structurii vreunei combinații de tipul (I) în care $R=CF_3$. Cu toate acestea pe baza asemănării mari a spectrelor optice ale combinațiilor pentru care $R=CF_3$ și CN în special în domeniul de absorbție atribuit câmpului liganzilor, se pot face unele atribuiri de structură și acestor combinații. Izomorfismul stabilit prin difracție de raze X pentru combinațiile $[(CH_3)_4N]_2[Ni(S_2C_2(CN)_2)_2]$ și $[(n-C_3H_9)_4N]_2[Co(S_2C_2(CN)_2)_2]$ a căror structură a fost determinată, și o serie de combinații cu formula $[(n-C_4H_9)_4N]_2[M(S_2C_2(CN)_2)_2]$ (unde $M=Pt, Pd$ și Rh) a permis apoi atribuirea aceleiași configurații și dianionilor seriilor CF_3 .

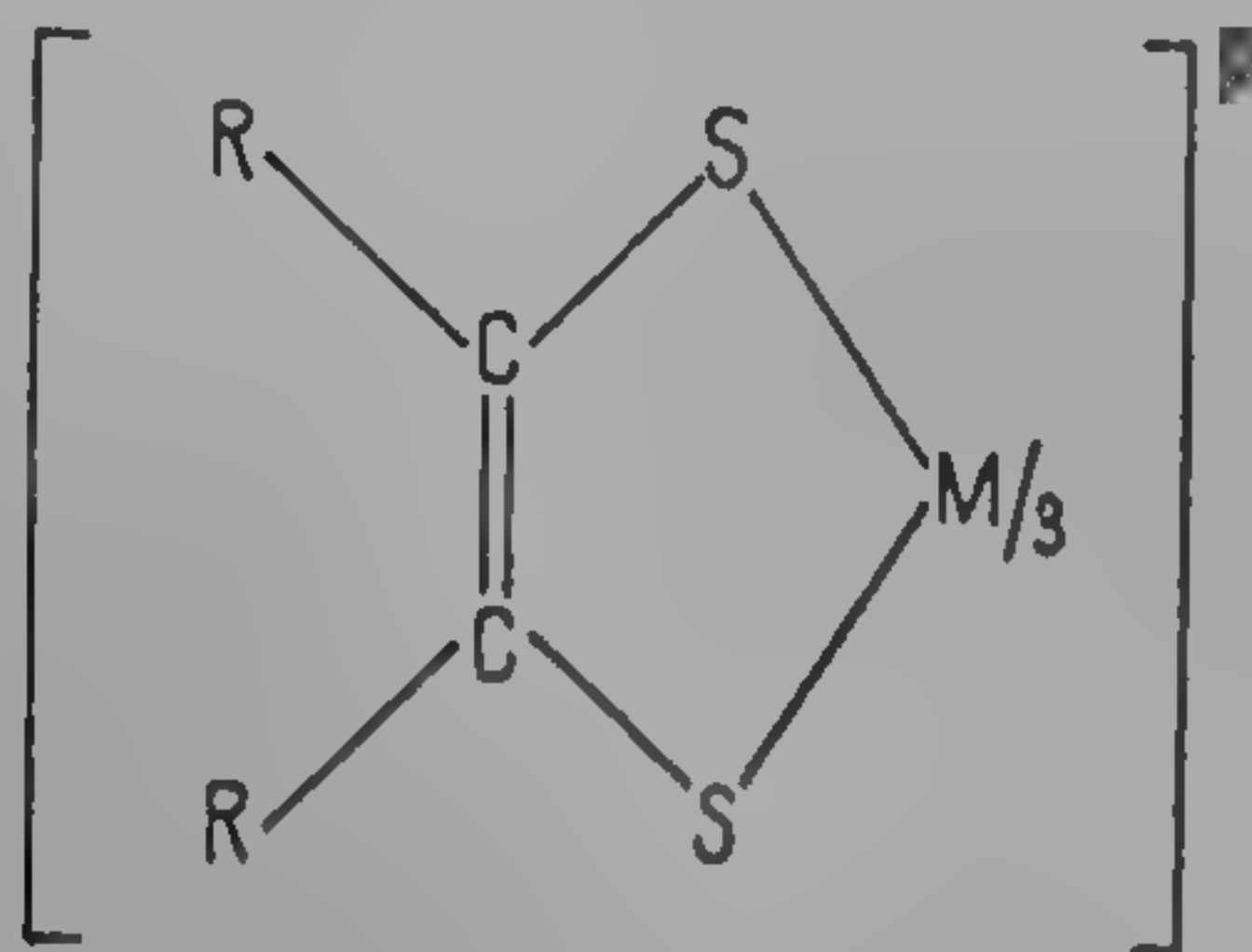
În același mod, pe baza asemănării spectrelor monoanionilor acestei serii cu acelea ale combinațiilor analoge pentru care $R=CN$ ale căror structuri plane au fost stabilite tot pe baza izomorfismului — s-a atribuit și primelor combinații o configurație plană.

b. COMBINAȚII COMPLEXE CU NUMĂR DE COORDINAȚIE ȘASE

Existența reacțiilor de transfer de electroni în seria combinațiilor complexe teracoordinate conținând liganzi bidentati cu atomi donori de sulf a condus la ideea că reacții de același tip ar putea avea loc și în combinațiile hexacoordinate cu formula generală $[MS_6C_6R_6]^p$. Punctul de plecare în realizarea unor astfel de reacții este constatarea că între combinația $[MoS_6C_6(CF_3)_6]$ obținută de către King [9] și anionul $[CrS_6C_6(CN)_6]^{3-}$, ale cărui săruri au fost izolate prin sinteză directă de către Davison și colaboratori [10] există o diferență de trei electroni de valență (dacă sînt excluși substituenții ciclului chelat).

Izolarea ușoară și stabilitatea considerabilă a ambelor combinații a indicat posibilitatea reducerii combinațiilor $[MS_6C_6(CF_3)_6]$ și a oxidării celor de forma $[MS_6C_6(CN)_6]^{3-}$, posibilitatea cercetată apoi într-o serie de lucrări.

Existența seriilor de transfer de electroni la combinații complexe de forma generală $[M-S_6]^p$, este acum bine stabilită. Aceste combinații pot fi reprezentate prin formula:



Reacțiile de transfer de electroni efectuate pe cale chimică sau electrochimică au condus la specii ionice cu sarcină totală $p=0, -1, -2, -3$.

În funcție de ionul metalic central și radicalul R, în seria $[MS_6C_6R_6]$, au fost obținute următoarele specii:

M=Cr, Mo, W	R=CF ₃ , C ₆ H ₅	$p = -2, -1, 0$
M=V	R=CN	$p = -3, -2, -1,$
M=Re	R=C ₆ H ₅	$p = -3, -2, -1, 0, +1$

După cum se vede cel mai mare număr de membri s-a obținut în seria $[ReS_6C_6(C_6H_5)_6]^p$

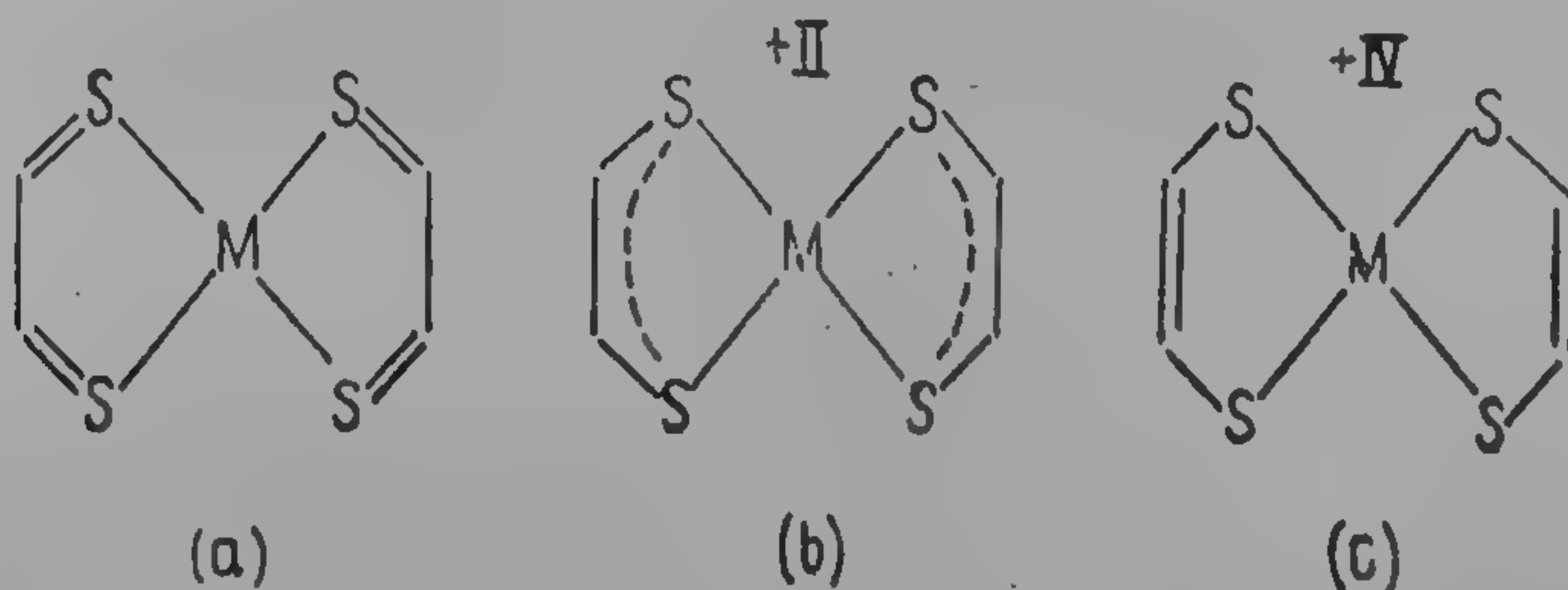
c. CONSIDERAȚII ASUPRA STRUCTURII ELECTRONICE

O problemă deosebit de importantă pe care o ridică combinațiile complexe de tipul celor discutate mai sus, este aceea a determinării stării de oxidare a metalului central. Dacă lucrările efectuate asupra reacțiilor reversibile de transfer de electroni la care participă aceste combinații au pus în evidență specii cu sarcină totală diferită, originea stabilizării aparente a stărilor de valență neobișnuite ale metalelor nu este încă clară. Elucidarea structurilor lor electronice a devenit o problemă de primă importanță mai ales după ce s-a stabilit structura trigonal prismatică a combinației $ReS_6C_6(C_6H_5)_6$.

Pe baza unor stări de oxidare formale, convenționale sistemele $[M(S_2C_2R_2)_n]^p$ ($n=2, 3$) pot fi descrise, folosind două formulări limită.

Una în care metalului îi este atribuită o stare de oxidare înaltă, iar ligandului forma de dianion $[R_2C_2S_2]^{2-}$ a doua în care metalului îi este atribuită o stare de oxidare joasă, iar ligandul este reprezentat ca moleculă neutră $R_2C_2S_2$. Nici una din aceste formulări limită însă nu poate să descrie în mod satisfăcător întreg domeniul de combinații obținute în sistemele considerate.

Astfel, de exemplu, pentru legarea a două molecule de cis-ditiodicetone, la un metal tranzițional d^8 , pot fi considerate trei posibilități, și anume (a), (b) și (c) [1]

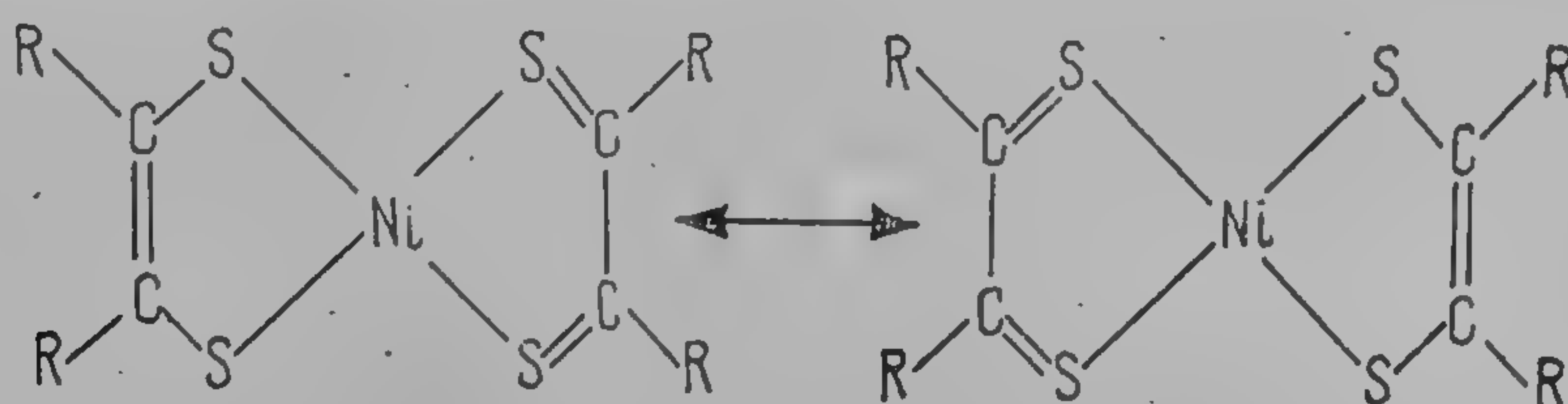


Cazul (a) ar corespunde sistemului în care metalul este zerovalent, iar liganzii își mențin structura lor ditiodicetonică. Până acum nu există nici o dovadă referitoare la existența unei combinații de acest tip. Pe de altă parte pe baza unei astfel de formulări, s-ar putea prevedea pentru combi-

nația $\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_2$ o structură $[\text{Ni}-\text{S}_4]$ tetracetrică. Cu toate acestea pentru combinația considerată, datele existente indică o structură plană.

Structura (c) corespunde celei de-a doua formulări limită, în care liganzii funcționează ca dianoni ditiolato $^-\text{S}-\text{CR}=\text{CR}-\text{S}^-$, iar metalul central ca ion tetravalent. Fără îndoială că astfel de anioni sînt prezenți în combinațiile de formă $[\text{M}(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)_2]^{2-}$ sau în sărurile altor metale. În combinațiile neutre de forma $\text{M}(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)_2$, acești anioni sînt însă în mod sigur absenți.

Cazul (b) ar descrie o situație intermediară între (a) și (c) în care liganzii se comportă ca monoanioni spin-împerecheat. Pentru speciile neutre au fost propuse structuri de legătură de valență [1] ca cele reprezentate mai jos:



pe baza cărora pot fi explicate unele proprietăți chimice ale acestor combinații. Astfel, de exemplu, mobilitatea observată pentru un singur ligand $\text{R}_2\text{C}_2\text{S}_2$ în reacția combinațiilor de nichel $[\text{NiS}_4\text{C}_4\text{R}_4]$ cu hexacarbonilii elementelor din grupa a VI-a, poate fi interpretată presupunînd că numai gruparea prezentă formal ca α -ditiodicetonă reactivă suferă reacția de schimb a ligandului. O serie de reacții asemănătoare indică o stabilitate deosebită a ciclurilor chelate $\text{MS}_2\text{C}_2\text{R}_2$, în care liganzii sînt ditioli, fără ca originea acestei stabilități să fie încă suficient de clară.

Dificultăți de același gen, uneori poate chiar mai mari, se întîlnesc la formularea stărilor fundamentale ale combinațiilor de tipul $[\text{M}(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)_3]$. După prima formulare, în combinația $\text{V}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_3$, vanadiul ar trebui să fie hexavalent, în timp ce după a doua, în combinațiile de tip anionic, metalul central ar trebui să fie $\text{M}(-\text{I})$ și $\text{M}(-\text{II})$. Stabilitatea acestor combinații și în special a combinației $\text{V}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_3$ este în mod clar incompatibilă cu formularea pe baza stărilor de oxidare formale.

Încercînd o rezolvare a problemei referitoare la formularea diverselor specii ionice care apar în seriile combinațiilor tetra- și hexacoordinate conținînd liganzi bidentați cu atomi donori sulf, Jorgensen, folosește caracterul innocent, respectiv neinocent al acestor liganzi.

Spre deosebire de anionii complecși de forma $\text{M}(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)_2^{2-}$, care conțin cromoforii normali $\text{Ni}(\text{II})\text{S}_4$, $\text{Pd}(\text{II})\text{S}_4$ și $\text{Pt}(\text{II})\text{S}_4$ și în consecință ligandul într-o formă inocentă, speciile oxidate $\text{M}(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)_2^-$, respectiv $\text{M}(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)_2$, par să conțină o formă neinocentă a ligandului. Aceste specii pot fi descrise ca fiind formate din grupe de liganzi oxidate ca $(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)_2^{3-}$ și $(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)_2^{2-}$ combinate cu metalul central în stare bivalentă.

Aceleași considerente sînt valabile și pentru combinațiile de forma generală $\text{M}(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)_3$.

Încercînd atribuirea stării de oxidare a reniului în combinația $\text{Re}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_3$, Stiefel și colaboratorii [11] ajung la cele două formulări limită și anume, una

în care metalul central are configurația d^5 , Re(II), iar unitatea liganzilor ar fi $(S_2C_2R_2)_3^{2-}$ astfel încât combinația considerată poate fi reprezentată ca $Re(II)(S_2C_2R_2)_3^{2-}$.

Cea de-a doua formulare limită conduce la o configurație d^1 , Re(VI) și în concordanță cu aceasta unitatea liganzilor ar avea configurația $(S_2C_2R_2)_3^{6-}$, adică liganzii se găsesc în forma dianionică clasică.

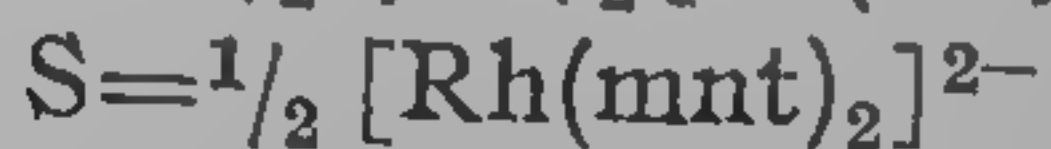
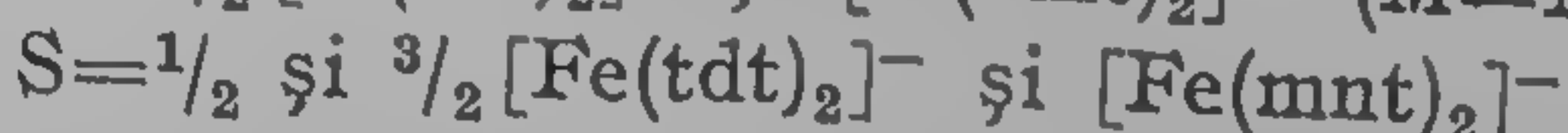
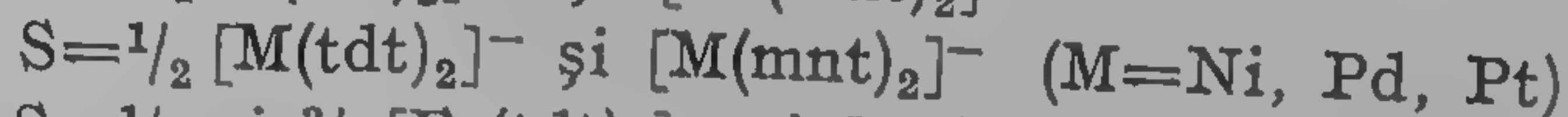
Presupunând că orbitalele moleculare nu se schimbă mult de la reniu la wolfram și molibden, autorii menționați mai sus indică aceleași formulări pentru starea de oxidare limită, anume $M(II)(S_2C_2R_2)_3^{2-}$ și $M(VI)(S_2C_2R_2)_3^{6-}$ pentru combinațiile neutre analoge ale acestor două elemente.

Dacă combinația $Re(S_2C_2R_2)_3$ poate fi formulată ca o combinație a reniului hexavalent conținând ligandul inocent $S_2C_2R_2^{2-}$, pentru combinația $V(S_2C_2R_2)_3$ o asemenea formulare nu este posibilă.

Din această cauză, Jorgensen consideră că aceasta poate fi formulată ca o combinație a vanadiului tetravalent, conținând gruparea ligand $(S_2C_2R_2)_3^{4-}$, oxidată. Din datele existente se ajunge la concluzia că aceste combinații reprezintă exemple interesante de compuși coordinativi cu stări fundamentale delocalizate.

Proprietăți magnetice. Pe lângă celelalte proprietăți menționate, combinațiile complexe conținând liganzi bidentați cu atomi donori sulf de tipul celor indicați mai sus se caracterizează de asemenea prin proprietăți magnetice neobișnuite. Doi dintre acești liganzi, și anume mnt^{2-} și tdt^{2-} caracterizați prin atomi cu proprietăți donoare bune și sisteme de orbitale π , delocalizate într-o măsură considerabilă, conduc la combinații care reprezintă specii magnetice noi.

În seriile mono și dianionilor conținând acești liganzi au fost semnalate următoarele specii magnetice plan-pătrate.

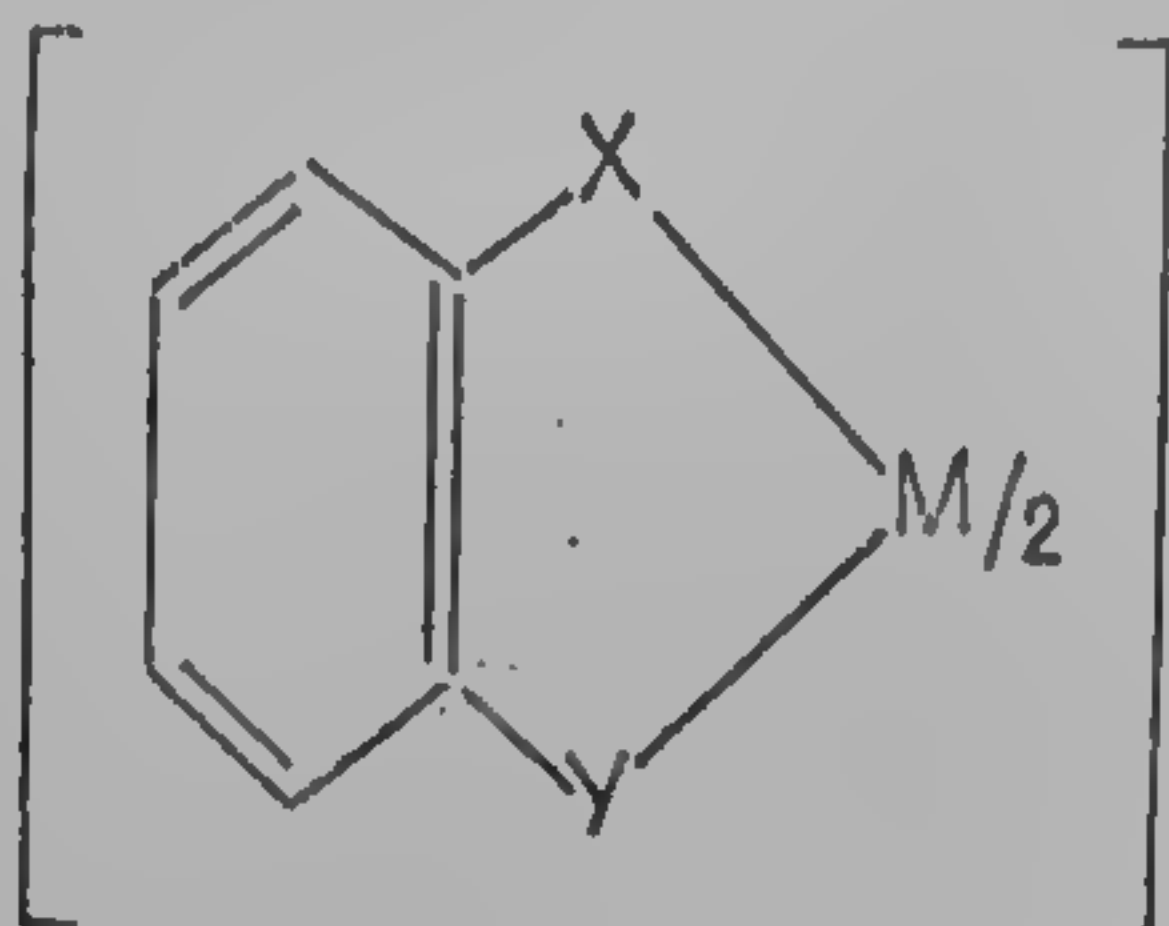


Seria combinațiilor complexe monoanionice conținând acești liganzi cuprinde un grup de combinații plan-pătrate unice prin proprietățile lor magnetice. Singurele combinații monoanionice care posedă structuri electronice normale sînt $Au(mnt)_2^-$ și $Au(tdt)_2^-$. Aceste combinații sînt diamagnetice și pot fi formulate în mod satisfăcător conținând aur(III). Combinațiile $Cu(tdt)_2^-$ și $Cu(mnt)_2^-$ sînt diamagnetice și plan-pătrate. Acestea reprezintă o nouă stare de spin a cuprului într-o configurație plan-pătrată stabilă. Combinațiile $M(tdt)_2^-$ și $M(mnt)_2^-$ pentru care metalul central este nichel, paladiu, și platina cu stare fundamentală dublet, reprezintă de asemenea stări de spin neobișnuite pentru combinațiile plan-pătrate ale acestor elemente.

Sisteme de combinații complexe $[M-O_4]^p$ și $[M-N_4]^p$ înrudite prin reacții de transfer de electroni. Pentru combinațiile complexe tetracoordinate, reac-

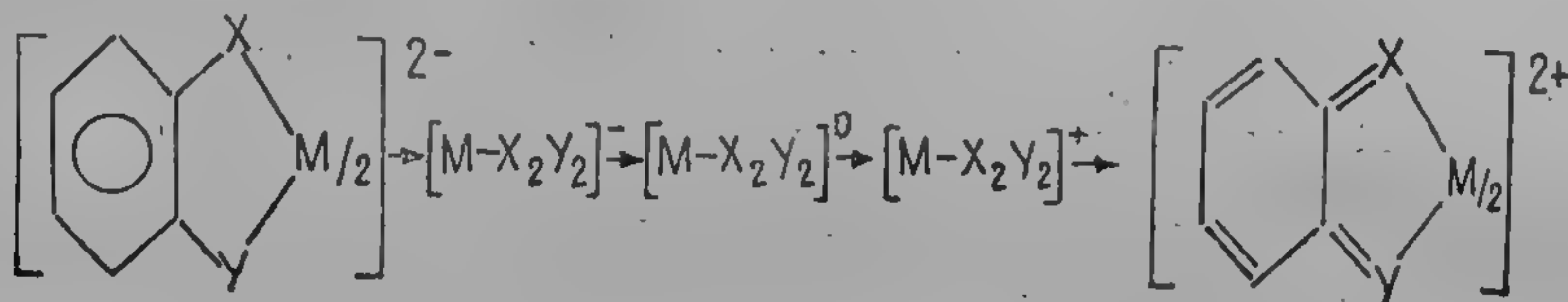
țiile de transfer de electroni au fost limitate inițial la speciile conținând gruparea $M-S_4$.

În scopul extinderii acestor reacții și la alte sisteme tetracoordinate, Holm și colaboratorii [4] studiază din acest punct de vedere combinații de forma:

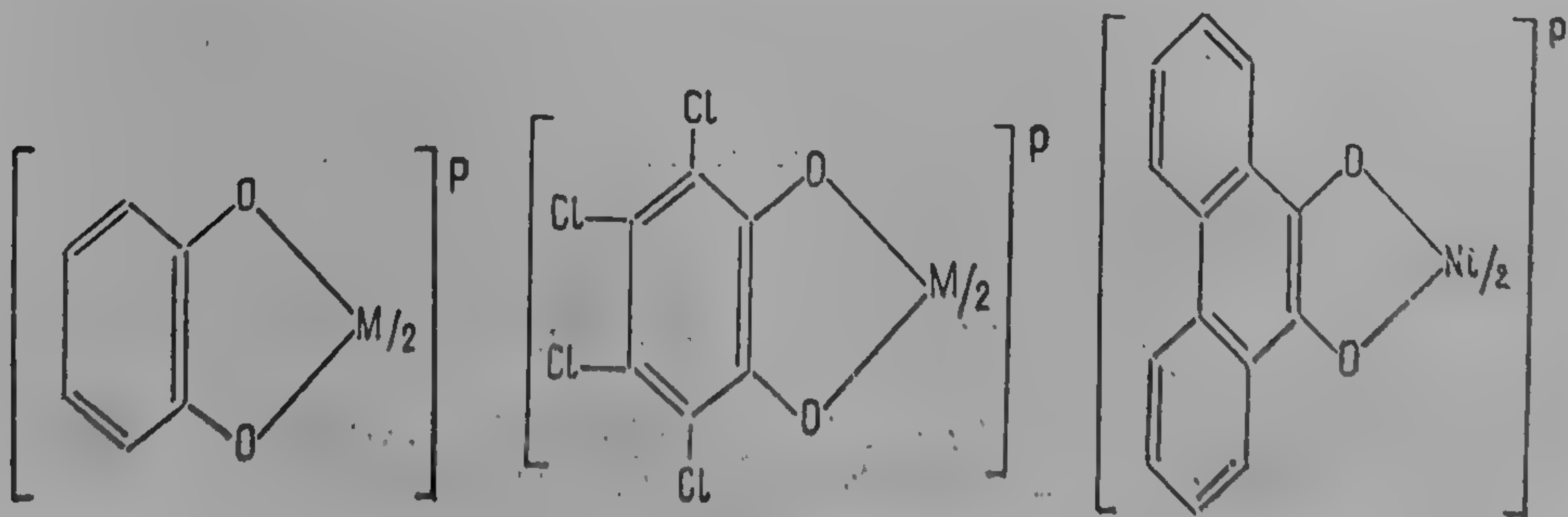


care conțin ca unități de coordinare grupările $M-N_4$, $M-N_2S_2$, $M-O_2S_2$ și $M-O_4$. Rezultatele lor preliminare arată că în aceste sisteme există de asemenea serii de transfer de electroni și că stabilitatea față de oxidare a combinațiilor cu aceeași compoziție generală și aceeași sarcină depind într-o măsură însemnată de natura atomilor donori.

Studiile efectuate asupra sistemelor de tipul $M-S_4$ au arătat existența unor serii de transfer de electroni de trei membri. Deoarece combinațiile complexe studiate de autorii menționați reprezintă sisteme în care atât ligandul cât și metalul în unele cazuri poate fi oxidat sau redus, se pot obține serii de cîte cinci membri reprezentate schematic:

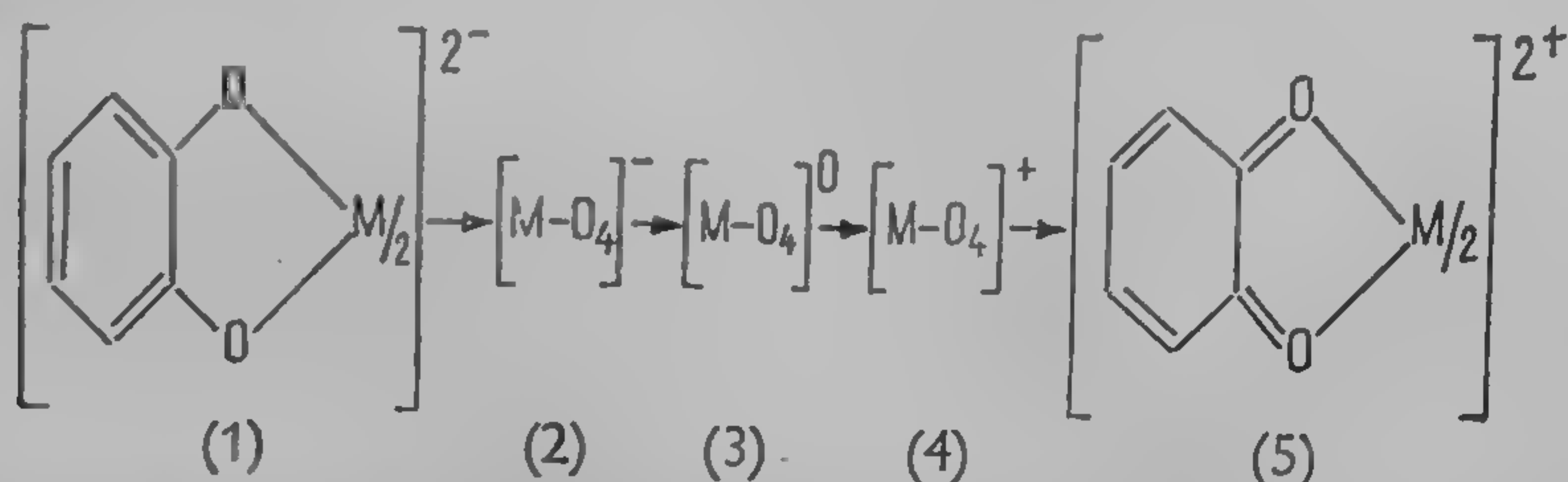


Pornind de la constatarea, făcută pe baza unor date preliminare, anume că pentru sistemele în care $X=Y=O$, $X=Y=NH$, $X=O$, $Y=S$ și $X=S$, $Y=NH$, sînt posibile serii de transfer de electroni, Holm și colaboratorii [4] reușesc să caracterizeze pentru unele sisteme $[M-O_4]^p$ toți membrii seriei. Liganzii folosiți în acest scop sînt formele deprotonate ale pirocatechinei, tetracoloro-pirocatechinei și fenantren-9,10-diol,



pentru care combinațiile complexe vor fi reprezentate, ca: $[M(\text{cat})_2]^p$, $[M(\text{Clcat})_2]^p$ și $[\text{Ni}(\text{phenan})_2]^p$, (unde $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$).

Considerînd sistemul $[M(\text{cat})_2]^p$, cei cinci membri posibili pentru seria de transfer de electroni pot fi reprezentați ca:



După cum se vede membrul cel mai redus al seriei (1) poate fi descris ca o combinație complexă a metalului bivalent și a dianionului pirocatechinei, iar membrul cel mai oxidat (5) ca o combinație a metalului central bivalent și a unei o-chinone.

În felul acesta limitele potențiale stabile ale seriei de transfer de electroni par a fi definite de stările de oxidare terminale ale sistemului de liganzi. Acest lucru este în concordanță cu faptul că există puține date care să arate că liganzi cu atomi donori oxigen pot stabiliza stări de oxidare neobișnuite, înalte sau joase, ale unui metal central din prima serie de tranziție.

Pe de altă parte, sistemul ligand considerat reprezintă unul dintre foarte puținele pentru care sînt bine definite, stadii de oxidare distincte, în acest caz dianioni, semichinone, chinone, iar membrii terminali, reduși și oxidați pot fi izolați. Același lucru este de asemenea valabil și pentru o serie de derivați substituți ai pirocatechinei. Pe de altă parte sînt semnalate numeroase combinații care prezintă membri izolați ai seriei 1–5, indicată mai sus, deși nu în mod necesar cu același ligand sau metal central pentru fiecare stare de oxidare.

Folosind acești liganzi, autorii menționați mai sus pun în evidență și caracterizează fiecare grupă de combinații corespunzătoare membrilor seriei 1–5.

După cum se știe pentru sistemele $[M-S_6]^p$ este bine stabilită existența unei serii de transfer de electroni. Cea mai numeroasă serie de acest tip general este $[\text{ReS}_6\text{C}_6\text{Ph}_6]^p$, pentru care au fost izolate speciile $p = -3, -2, -1, 0, +1$. Pornind de la aceste rezultate și folosind ca metal central fierul, iar ca ligand tetracoloro-pirocatechina, Holm și colaboratorii [4] încearcă să pună în evidență o serie analogă de transfer de electroni pentru un sistem $[M-O_6]^p$.

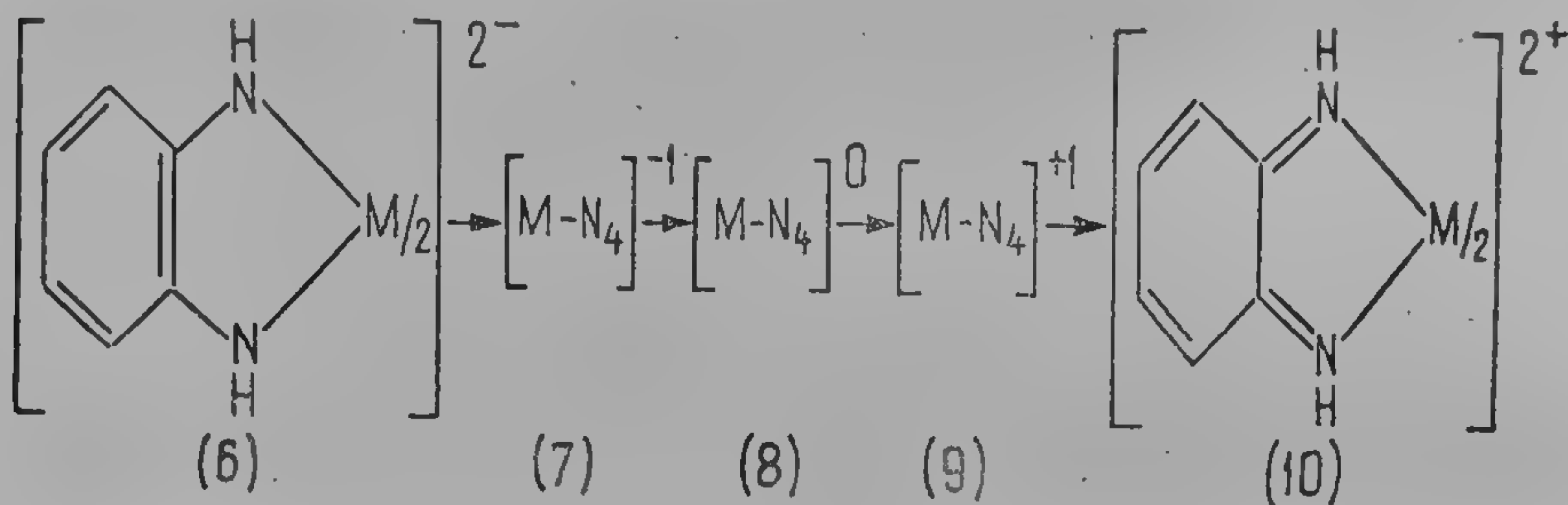
Din cei opt membri posibili pentru o astfel de serie, speciile cele mai reduse ar putea fi formulate ca niște combinații complexe ale fierului bivalent și ale dianionului Clcat^{2-} pentru care $p = -4$, respectiv ale fierului trivalent și ale aceluiasi anion, cu $p = -3$. Membrul cel mai oxidat al acestei serii ar reprezenta o combinație complexă a fierului trivalent, cu ligandul respectiv Clcat^0 , în formă chinonică ($p = +3$).

Deși nu au fost izolați toți membrii seriei $[\text{Fe}(\text{Clcat})_3]^n$, au fost obținute totuși indicații referitoare la existența unora din aceștia.

Astfel anionul $[\text{Fe}(\text{Clcat})_3]^{3-}$ izolat pe cale chimică poate fi redus polarografic, ceea ce indică formarea speciei $p = -4$. Acest ion poate fi de asemenea oxidat, în care caz se obțin trei trepte bine definite corespunzătoare probabil formării combinațiilor pentru care $p = -2, -1$ și 0 .

Au fost obținute de asemenea combinații care corespund celui mai oxidat membru al seriei, însă cu alți liganzi. Rezultatele limitate obținute arată că deși nu este posibilă stabilizarea cu același sistem de liganzi a tuturor membrilor, totuși este posibilă o serie de transfer de electroni de tipul $[\text{M}-\text{O}_6]^p$ ($\text{M}=\text{Fe}$).

Folosind ca ligand dianionul *o*-fenilendiaminei, iar ca metal central nichel, paladiu și platina, Balck și Holm [12] reușesc să pună în evidență pe cale polarografică seria completă de transfer de electroni de tipul general $\text{M}-\text{N}_4^p$. Această serie constă din cinci membri, care pot fi reprezentați schematic ca mai jos:



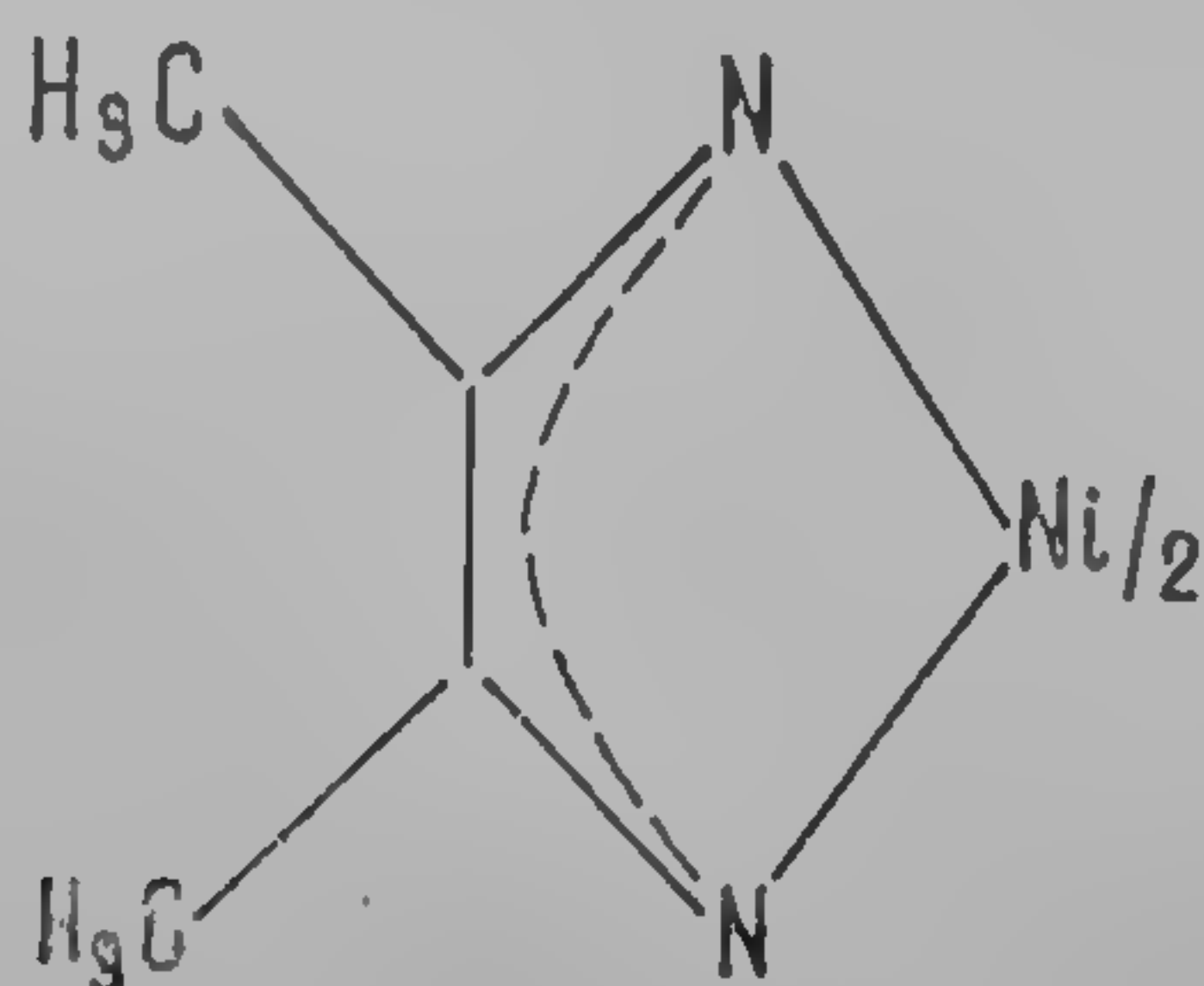
Membrii finali ai seriei, redus (6) și oxidat (10), pot fi reprezentați ca niște combinații ce conțin primul ionul metalic central bivalent și anionul *o*-fenilendiaminei, iar al doilea ionul metalic central bivalent și *o*-benzo-chinondiimina. Ca și în cazul sistemelor de tipul $[\text{M}-\text{O}_4]^p$, limitele seriei sînt fixate de formele oxidată și redusă ale ligandului $o-\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH})_2$, combinate cu o stare de valență stabilă a metalului respectiv. Unii din membrii seriei indicate mai sus, cu același ligand sau cu liganzi diferiți sînt semnalati în literatura de specialitate.

Asemănător speciilor $[\text{M}-\text{S}_4]^0$ combinațiile neutre de tipul $[\text{M}-\text{N}_4]^0$, conținînd același metal central în care $\text{M}=\text{Ni}$, Pd și Pt sînt toate diamagnetice și neelectroliti.

Momentul magnetic al combinației analoge de cobalt indică o stare fundamentală dublet și o structură monomerică în stare solidă.

Dacă pentru sistemele $[\text{M}-\text{N}_4]^p$, conținînd ca atom central nichel, paladiu și platină s-a pus în evidență pe cale polarografică seria completă de cinci membri, pentru sistemul $[\text{Co}-\text{N}_4]^p$, au fost puse în evidență numai speciile pentru care $p = -2, -1, 0$ și $+1$.

Acceași serie completă de cinci membri a fost obținută și pentru sistemul $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CNC}_6\text{H}_4)_2]^p$. Membrul central al acestei serii ($p=0$) poate fi reprezentat ca:



Pe baza numeroaselor date polarografice obținute pentru sistemele $[\text{M}-\text{N}_4]^p$, se ajunge la concluzia că toate speciile neutre reprezintă membrul central [8] al seriei lor de transfer de electroni. Combinațiile pentru care $p=-2$ și -1 , puse în evidență electrochimic, nu au putut fi izolate chimic datorită instabilității lor față de oxidare. (Potențialele de semiundă ale proceselor $-1 \rightleftharpoons -2$ și $-1 \rightleftharpoons 0$ au valori extrem de negative.)

Dovada existenței acestor specii este reducerea în două trepte de un electron, observată pentru combinațiile neutre. Faptul că în nici un sistem nu are loc o reducere mai avansată, concordă cu formularea speciei celei mai reduse ca membrul (6) al seriei indicate mai sus.

Pe lângă combinațiile neutre $[\text{M}-\text{N}_4]^0$ pentru toate sistemele studiate au fost izolate săruri de forma $\text{M}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH})_2]_2\text{J}$, care se obțin prin oxidarea cu iod a speciilor neutre. În soluție de DMSO, aceste săruri se comportă ca electroliți 1:1, iar proprietățile magnetice concordă cu mecanismul de obținere al acestora, anume oxidarea speciilor neutre $[\text{M}-\text{N}_4]^4$. Acestea pot fi reduse chimic la combinațiile corespunzătoare neutre, sau reversibil pe cale polarografică la ceilalți membri ai seriei.

Rezultatele obținute confirmă asemănarea între speciile produse electrochimic și cele obținute pe cale chimică.

Pe baza datelor existente se pot face unele aprecieri calitative, referitoare la efectul atomilor donori asupra proprietății de transfer de electroni a combinațiilor complexe considerate.

Pe această cale se ajunge la concluzia că liganzii care în stare liberă sînt mai stabili în formă anionică au tendința de a stabiliza membrii seriei de transfer de electroni pentru care $p=-2$, -1 (și probabil 0); în timp ce liganzii mai stabili în formă neutră în stare liberă, stabilizează, în general, membrii seriei pentru care $p=0$, $+1$, și $+2$.

Astfel, de exemplu, pentru sistemele conținând liganzi cu atomi donori sulf, speciile cele mai stabile corespund mono și dianionilor. Speciile cationice sînt relativ nestabile, datorită probabil instabilității structurii 1,2-ditionă. În seria $[\text{M}-\text{N}_4]^p$, anionii pot fi detectați, dar sînt foarte nestabili

față de oxidare, în comparație cu speciile pentru care $p=0, +1, +2$. Astfel, de exemplu, dianionul *o*-fenilendiaminei este foarte instabil, în sensul indicat mai sus, în comparație cu chinondiimina corespunzătoare.

- [1] Schrauzer, G. N. și Mayweg, V. *J. Am. Chem. Soc.* 84, 3221, (1962); 87, 3585, (1965).
- [2] Gray, H. B., Williams, R. și Bernal, I. *J. Am. Chem. Soc.* 84, 3596, (1962).
- [3] Billig, E. *Inorg. Chem.* 3, 663, (1964).
- [4] Balck, A. I., Röhrscheid și Holm, R. H. *J. Am. chem. Soc.* 87, 2301, (1965).
- [5] Davison, A., Edelstein, N., Holm, R. H. și Maki, A. H. *Inorg. Chem.* 2, 1227, (1963); 3, 814, (1964).
- [6] Baker-Hawes, M. J., Billig, E. și Gray, B. *J. Am. Chem. Soc.* 88, 4870, (1966).
- [7] Forster, J. D., Zalkin, A., Templiton, D. H. *Inorg. Chem.* 3, 1500, (1964); 3, 1507, (1964).
- [8] Eisenberg, R. J., Ibers, J. A., Gray, H. B. și Clark, R. J. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 113, (1964).
- [9] King, R. B. *Inorg. Chem.* 2, 641, (1963).
- [10] Davison, A., Edelstein, N., Holm, R. H. și Maki, A. H., *J. Am. Chem. Soc.* 86, 2799, (1964).
- [11] Stiefel, E. I., Eisenberg, R. și Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* 88, 2956, (1966).
- [12] Balck, A. I. și Holm, R. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 5201, (1966).

COMBINAȚII COMPLEXE CU LIGANZI MACROCICLICI OBTINUTE PRIN REACȚII ALE LIGANZILOR. EFECTE „TEMPLATE” ÎN SINTEZA COMBINAȚIILOR COMPLEXE

Reacțiile liganzilor coordinați constituie un domeniu nou în chimia coordinativă și prezintă un interes deosebit pentru chimie, în general. Aceasta reiese din faptul că studiul acestor procese poate procura informații prețioase referitoare la reacțiile catalitice și la mecanismul de reacție, în general.

Lucrările efectuate în acest domeniu au scos în evidență rolul ionilor metalici în formarea unor molecule organice — liganzi macrociclici — subliniind capacitatea acestor ioni de a orienta desfășurarea sterică a reacțiilor respective.

Prezența unui ion metalic într-o astfel de reacție poate să conducă nu numai la efecte sterice speciale, ci și la efecte electronice și fenomene de transfer de energie.

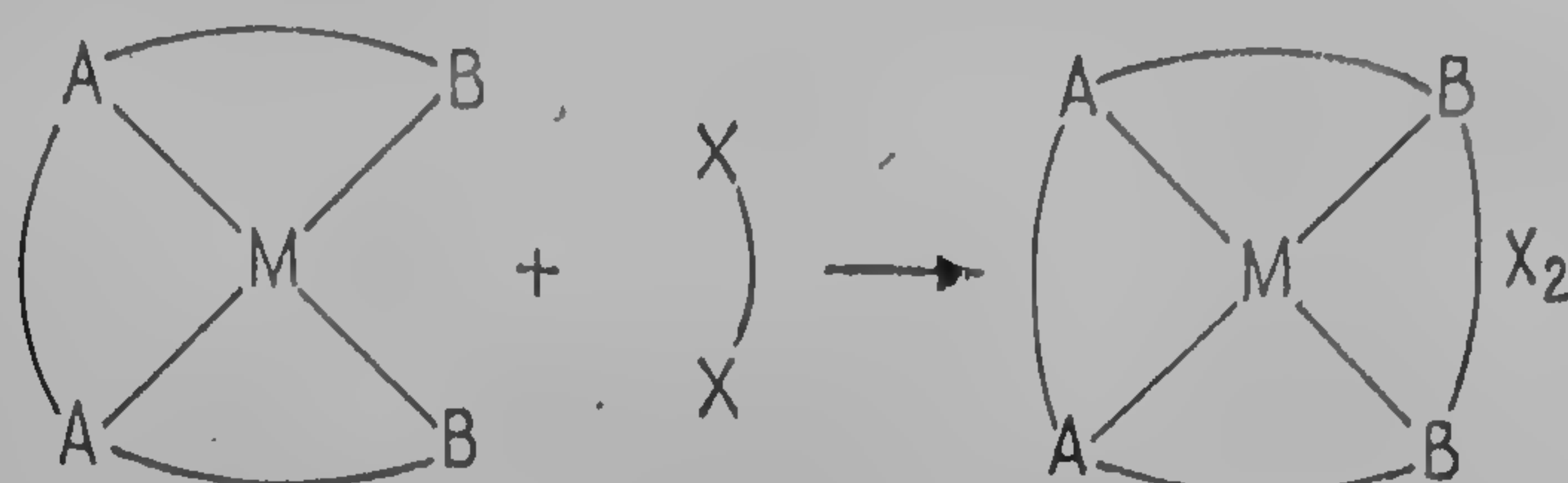
Devine astfel posibil de a obține — sub forma combinațiilor lor complexe cu ionul metalic — substanțe macrociclice, substanțe a căror sinteză directă e mult mai dificilă sau care sînt incapabile de existență independentă.

Aceste constatări au condus la ideea că ionul metalic poate avea un rol important în orientarea desfășurării unor astfel de reacții, sau cum se folosește în literatura de specialitate, poate servi ca un „template”, iar procesele respective sînt cunoscute ca reacții template.

Thomson și Busch [1] presupun că sfera de coordinare a unui ion metalic central care menține grupele reactive în poziții convenabile pentru desfășurarea unor reacții în mai multe trepte, foarte selective din punct de vedere steric poate avea același rol.

Pentru a justifica această ipoteză, autorii menționați mai sus consideră ca exemplu, formarea liganzilor macrociclici tetradentați, care înconjură

complet un ion metalic central, cum se arată schematic în ecuația de mai jos:



Pentru realizarea unui astfel de proces template, ligandul inițial tetradentat trebuie să fie coordonat într-un astfel de mod, încât grupele reactive terminale, să fie adiacente, — ca într-o structură plană — și să sufere o reacție de adiție cu reactivi bifuncționali.

Aceasta înseamnă că ionul metalic central care într-o combinație complexă inertă la substituție menține grupele reactive într-o poziție convenabilă, pentru a ușura o reacție selectivă din punct de vedere stereochemic, poate stabiliza molecule organice macrociclice, nestabile în stare liberă.

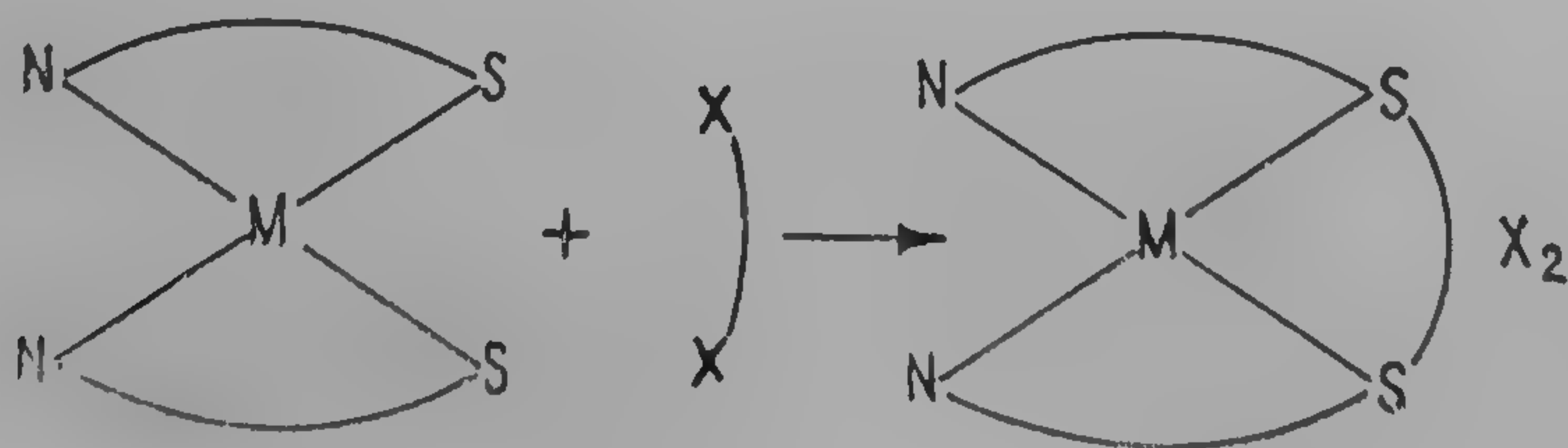
Pentru studii de acest gen au fost alese în primul rând combinațiile complexe în care atomul donor coordonat este sulf.

Cercetările efectuate au arătat că grupările mercapto coordonate pot fi alchilate. Astfel, reacția între (mercaptoetilamină)₂Ni(II) și iodura de metil conduce la o combinație complexă octaedrică a nichelului bivalent, care conține ca ligand tioeterul respectiv:



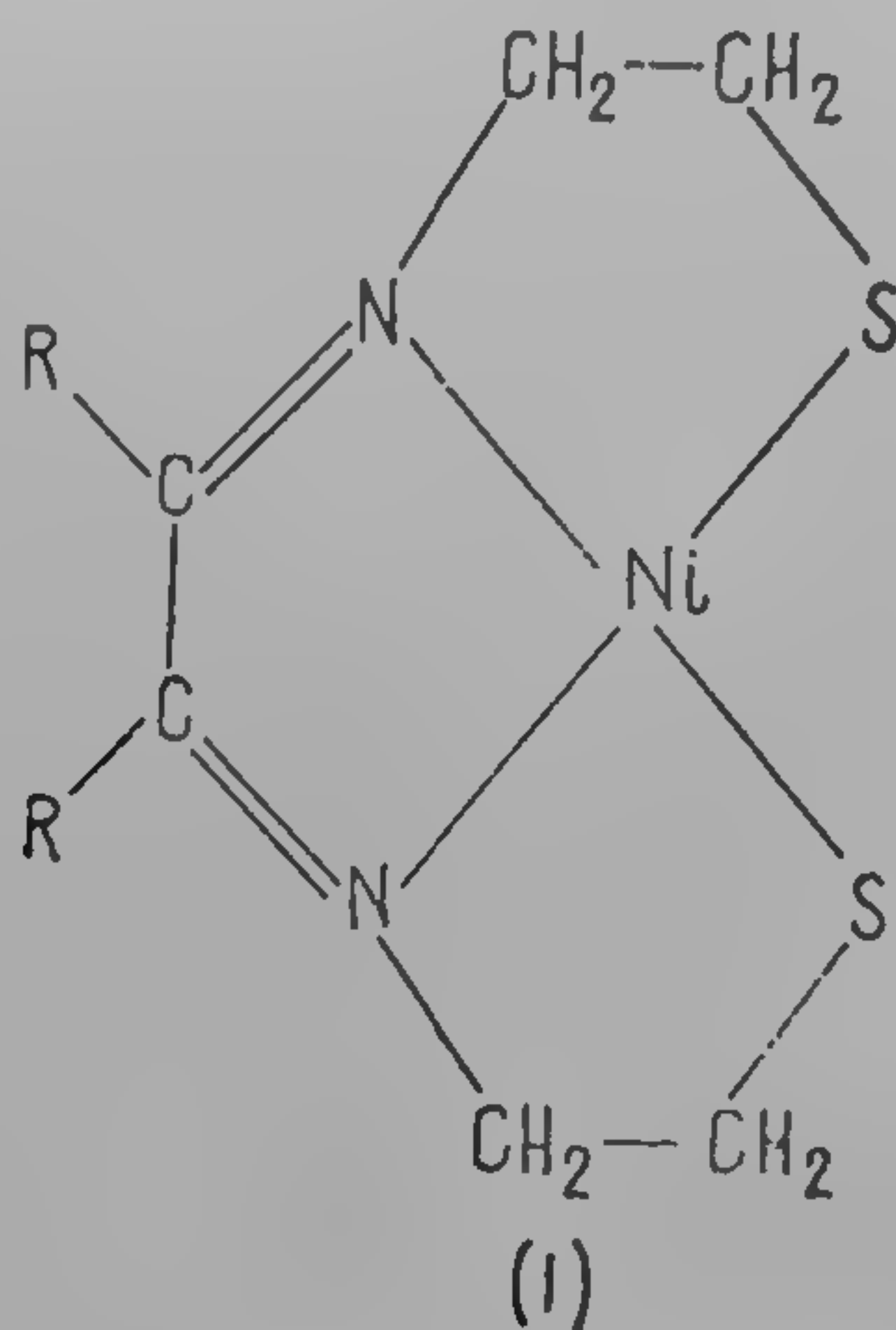
Studiile cinetice efectuate au arătat că în timpul reacției de alchilare gruparea mercapto rămâne coordonată la ionul metalic central.

Un agent de alchilare bifuncțional ar putea reacționa cu ambii atomi de sulf coordinați în poziții cis pentru a forma un ciclu chelat de forma:



Printre combinațiile complexe, care în reacție cu agenți de alchilare, bifuncționali, să conducă la liganzi macrociclici, în care ionul metalic să fie

complet înconjurat, foarte indicate s-au dovedit combinațiile conținând liganzi baze Schiff, derivate de la α -dicetone și β -mercaptoetilamina, cu structura (I).



Datorită acestui fapt au fost studiate reacțiile combinațiilor de tipul indicat mai sus (unde $R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_5\text{H}_{11}$) cu α, α' - dibromo-*o*-xilen. Producții astfel obținuți au fost caracterizați prin spectrele lor IR și electronice, momente magnetice, greutate moleculară și conductibilități electrice.

Sinteza acestor combinații complexe macrociclice constituie un exemplu de utilizare controlată a reacțiilor atomului donor coordonat pentru închiderea ciclurilor chelate. Această tehnică reprezintă o metodă generală pentru sinteza de combinații cu cicluri organice mari.

Formarea combinațiilor complexe cu liganzi tetradentați reprezentate prin structura (I) folosite ca substanțe de bază la obținerea liganzilor macrociclici, menționați mai sus, constituie ea însăși o clasă de reacții template.

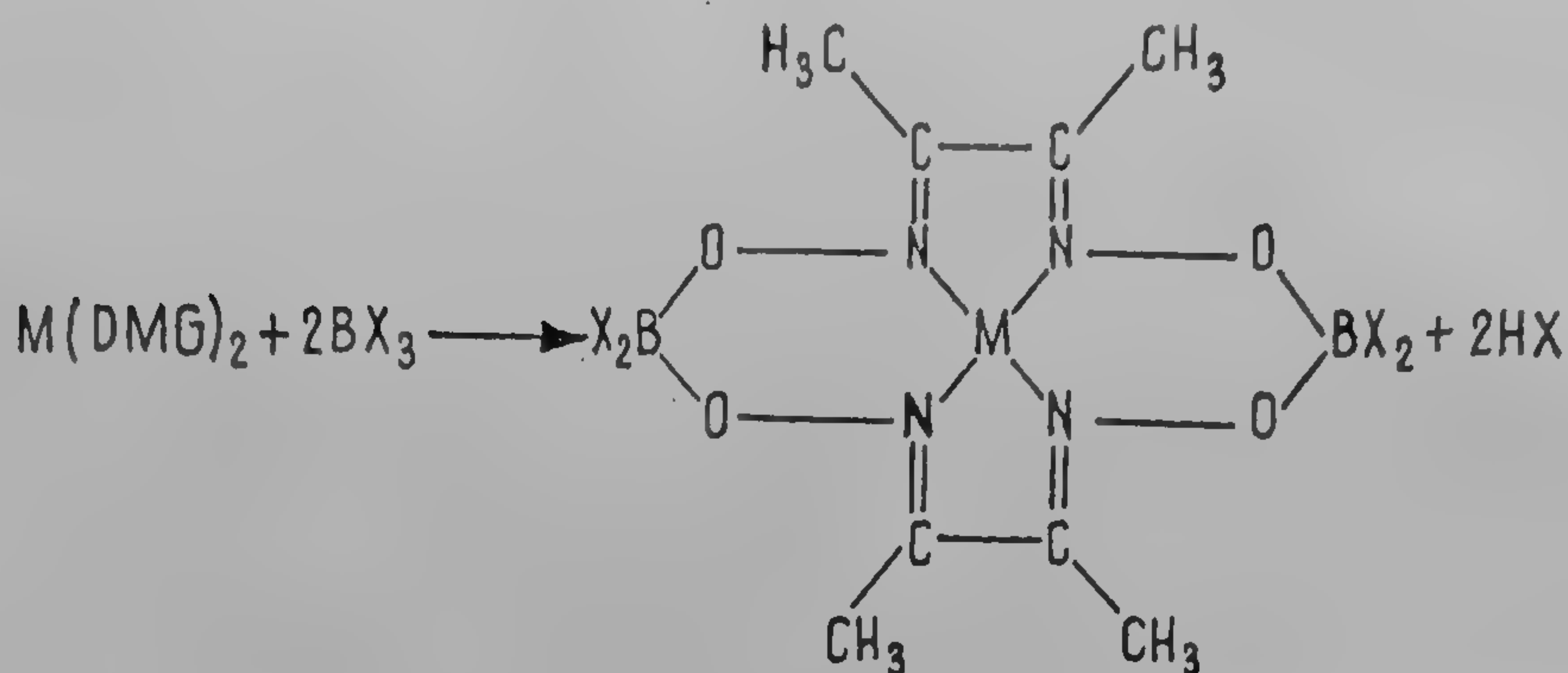
Metodele de sinteză obișnuite pentru baze Schiff, derivate de la α -dicetone și β -mercaptoetilamina conduc la randamente foarte mici.

Particularitățile structurale ale unor astfel de molecule permit comportarea lor ca liganzi tetradentați plani, față de ionii metalici.

Pornind de la aceste considerente, Thomson și Busch [1] au presupus că un ion metalic poate induce o astfel de orientare a moleculei dicetonei și a celor două molecule de mercaptoetilamină, încât produsul de reacție să aibă structura așteptată.

Când această reacție are loc în prezența ionului de nichel (II) se obține într-un randament mai mare decât 70%, combinația cu baza Schiff tetradentată reprezentată mai sus prin structura I.

Reacția de ciclizare, reprezentată schematic prin ecuația de mai jos, și semnalată independent de Schrauzer [2] și Thierig și Umlad [3] reprezintă în mod clar un exemplu de reacție cinetic template:



În această reacție puntea hidrogen din combinația inițială $M(DMG)_2$ este înlocuită prin unități BX_2^+ (unde X poate fi F, Cl, Ph).

Astfel de exemplu, $Ni(DMG)_2$ reacționează în clorură de metilen cu $BF_3 \cdot Et_2O$ pentru a forma o combinație cu structura indicată mai sus.

Combinația astfel obținută este diamagnetică, iar spectrele electronice și de vibrație sînt concordante cu structura atribuită.

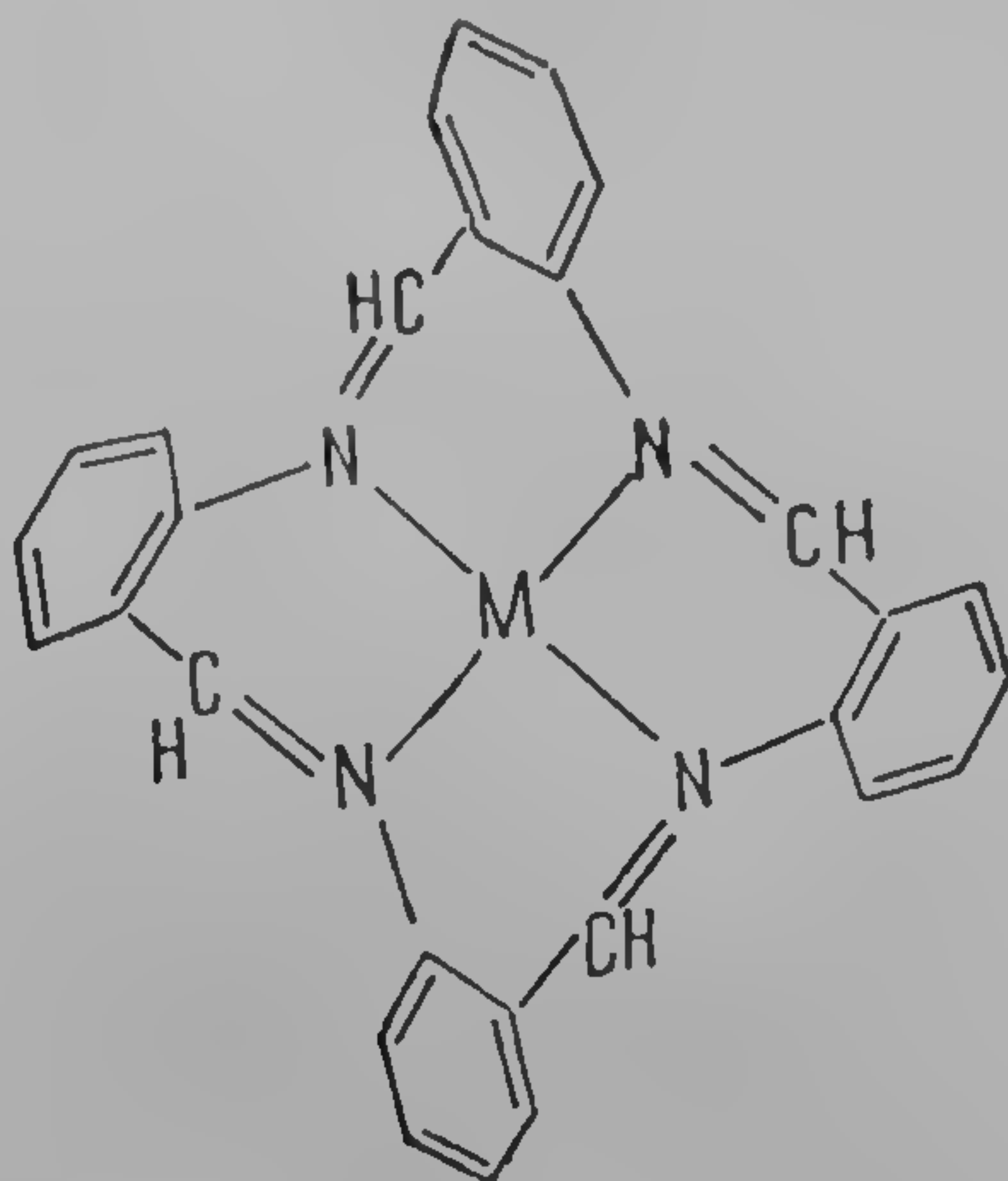
Cercetările efectuate în ultima vreme semnalează o serie de reacții de autocondensare în care un ion metalic tranzițional funcționează ca un template dirijînd din punct de vedere steric desfășurarea procesului și conducînd la sinteza unor produși care în absența lui nu pot fi ușor obținuți.

Unele din aceste reacții au condus la formarea unor liganzi organici macrociclici, în general sub forma combinațiilor complexe cu ionul metalic, care funcționează ca template.

Dintre acestea fac parte și reacțiile de autocondensare ale *o*-amino-benzaldehidei. În prezența ionilor metalici, aceste reacții conduc la baze Schiff macrociclice deosebit de interesante. Din datele existente se ajunge la concluzia interesantă că numărul unităților de *o*-amino-benzaldehidă condensate depinde de natura ionului metalic.

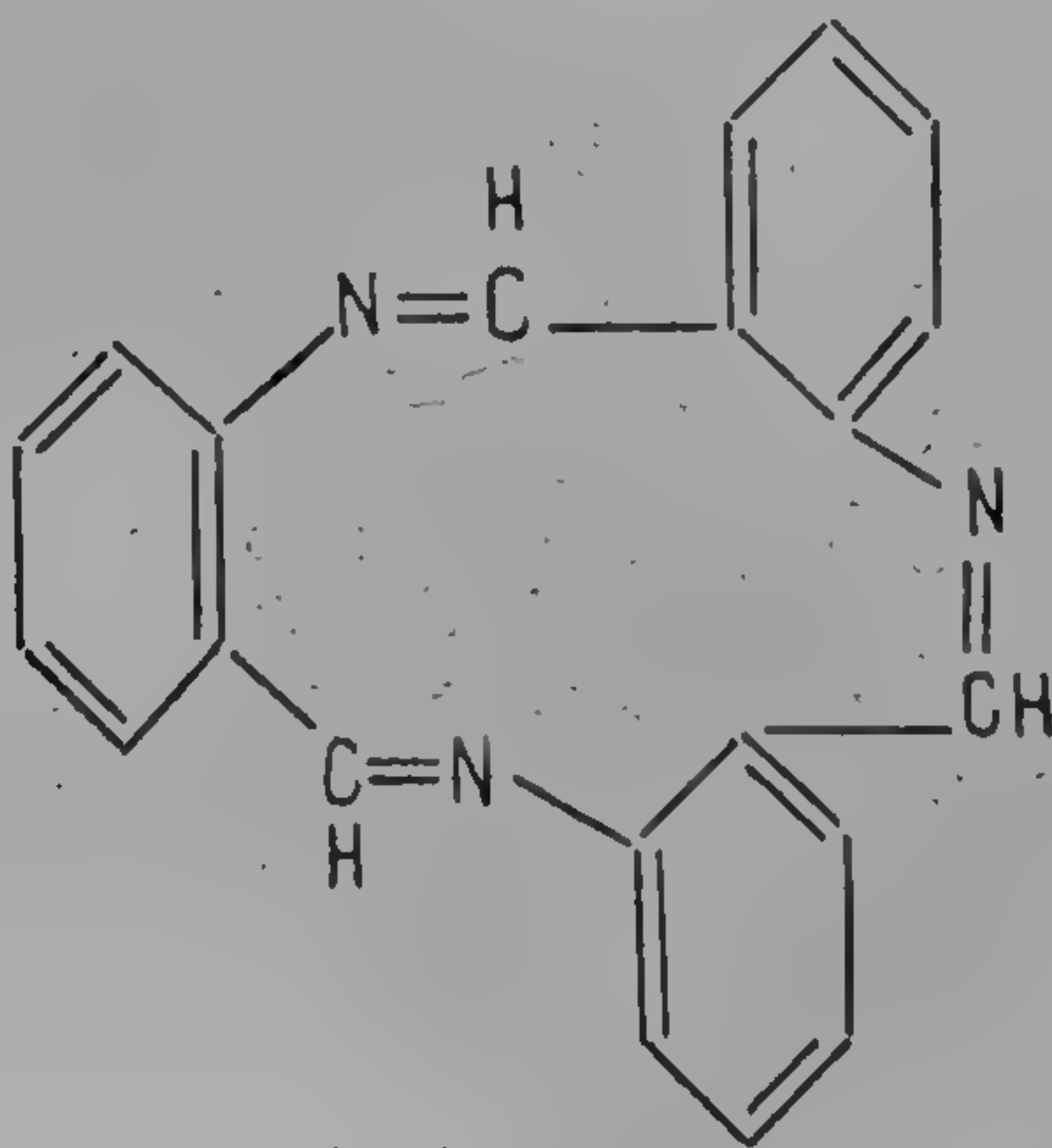
Cercetînd reacțiile de autocondensare ale *o*-amino-benzaldehidei în prezența ionilor Cu^{2+} , Ni^{2+} și Co^{3+} , Melson și Busch [4] stabilesc că porțiunea

organică a produsului astfel obținut este un tetramer macrociclic închis, care funcționează ca un ligand tetradentat:



Aceste combinații se caracterizează printr-o stabilitate deosebită față de acizi minerali, fiind inerte chiar față de acidul azotic concentrat la fierbere. Combinațiile de acest tip prezintă de asemenea proprietăți magnetice deosebit de interesante.

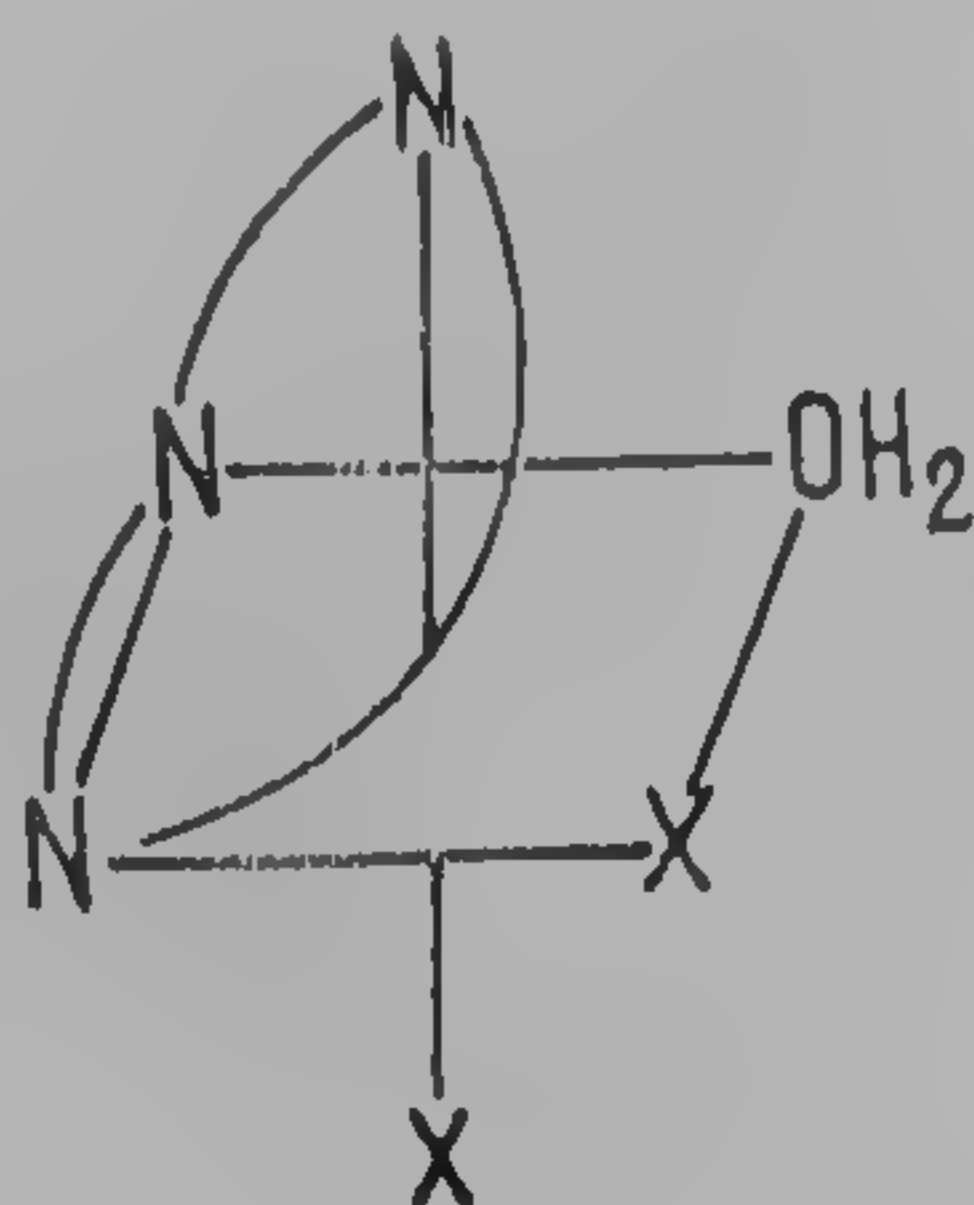
Din reacția de autocondensare a *o*-amino-benzaldehydei în prezența ionilor de nichel, aceiași autori [4] izolează un al doilea produs, caracterizat ca un ligand macrociclic tridentat cu structura:



Cu alte cuvinte în prezența ionilor de Ni^{2+} , reacția de autocondensare a *o*-amino-benzaldehydei conduce la formarea a doi ioni complecși cationici unul conținând un ligand macrociclic format prin autocondensarea a patru moli de aldehydă, iar celălalt un ligand format prin autocondensarea a trei moli de aldehydă.

Cu ligandul tridentat au fost izolate combinații aparținând următoarelor tipuri (TRI reprezintă molecula ligandului tridentat): $[\text{Ni}(\text{TRI})(\text{H}_2\text{O})\text{X}_2]$ și $[\text{Ni}(\text{TRI})(\text{H}_2\text{O})_3][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_3$ $\text{X} = \text{ClO}_4^-$, BF_4^- , Br^- , J^- , NO_3^- și SCN^- .

Pentru toate combinațiile obținute, momentele magnetice indică o structură pseudooctaedrică, cu o stare fundamentală triplet. Datele spectrale IR confirmă această structură. Într-un astfel de aranjament, coordinarea ligandului tridentat se realizează pe o față a octaedrului cum se reprezintă în figura de mai jos.



Asemănător combinațiilor conținând ligandul macrociclic tetradentat analog, aceste combinații sînt foarte stabile față de acizii minerali.

Folosind reacția de condensare template a acetonei cu o amină complexă a metalului Blight și Curtis [5] au studiat formarea combinațiilor complexe de cupru și nichel bivalent cu baze Schiff macrociclice, conform reacției:



Datorită asemănării lor cu sisteme biologice importante ca vitamina B₁₂ și hemoglobina, chimia combinațiilor complexe cu liganzi baze Schiff macrociclice de tipul celor formate în aceste reacții prezintă un deosebit interes.

Spre deosebire de majoritatea combinațiilor complexe de nichel și cupru bivalent, conținând ca ligand amine, în general labile la substituție, combinațiile cu baze Schiff de tipul indicat mai sus se caracterizează printr-o inerție neobișnuită la hidroliză sau substituție, chiar în prezența acizilor minerali puternici sau a ionilor CN⁻.

Pe baza unor reacții de acest gen au fost obținute combinații complexe cu baze Schiff macrociclice, ale altor ioni metalici centrali [6].

Deși mecanismul acestei reacții nu este cunoscut și nu sînt stabiliți factorii care guvernează formarea produșilor izolați, datele existente arată că atît randamentul cît și natura acestor produși depinde de mărimi ca solubilitatea bazei Schiff, stabilitatea termodinamică a combinației complexe inițiale și a celei care se formează.

- [1] Thomson, M. C. și Busch, D. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 3651, (1964); 84, 1762, (1962)
- [2] Schrauzer, G. N. *Chem. Ber.* 95, 1438, (1962).
- [3] Thierig, D. și Umland, F. *Angew. Chem.* 74, 388, (1962).
- [4] Mellson, G. A. și Busch, D. H. *Proc. Chem. Soc.* (1963), 223.
- [5] Blight, Y. M. și Curtis, N. F. *J. Chem. Soc.* (1962), 1201, 3016
- [6] Sadaslyan, N. și Endicott, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* 88, 5468, (1966).

COMBINAȚII COMPLEXE POLINUCLEARE

Combinațiile complexe polinucleare se caracterizează prin faptul că sînt formate din mai multe sfere de coordinare — adică conțin doi sau mai mulți ioni metalici centrali, — legați între ei direct sau prin intermediul unor atomi sau grupe de atomi, care funcționează ca punți.

În funcție de modul în care se realizează legătura între ionii metalici, se pot distinge mai multe categorii de combinații complexe polinucleare. O primă categorie se referă la acele combinații în care ionii metalici sînt legați prin intermediul unor grupe de atomi care funcționează ca punți, a doua categorie conține combinațiile polinucleare în care ionii centrali sînt legați prin intermediul atomilor donori ai unor liganzi coordinați, iar a treia grupă se referă la combinațiile polinucleare care conțin legături metal-metal.

Pe baza acestei clasificări se vor descrie în cele ce urmează cîteva tipuri reprezentative de combinații complexe polinucleare.

1. COMBINAȚII COMPLEXE POLINUCLEARE CU PUNȚI

Posibilitatea formării combinațiilor complexe polinucleare apare atît la combinațiile hexacoordinate cît și la cele tetracoordinate.

În cele ce urmează vor fi descrise, în general, combinațiile polinucleare octaedrice, care, spre deosebire de cele tetracoordinate, prezintă o gamă foarte variată de tipuri de astfel de combinații.

În anumite cazuri însă vor fi menționate și unele combinații polinucleare tetracoordinate.

Clasificarea acestor combinații se poate face fie după numărul ionilor metalici centrali, fie după numărul punților care leagă acești ioni metalici.

Pe baza primului criteriu, combinațiile complexe polinucleare pot fi împărțite în combinații bi-, tri-, tetra- și în general polinucleare.

După cel de-al doilea criteriu, aceste combinații pot fi împărțite în combinații complexe polinucleare cu una, două sau trei punți.

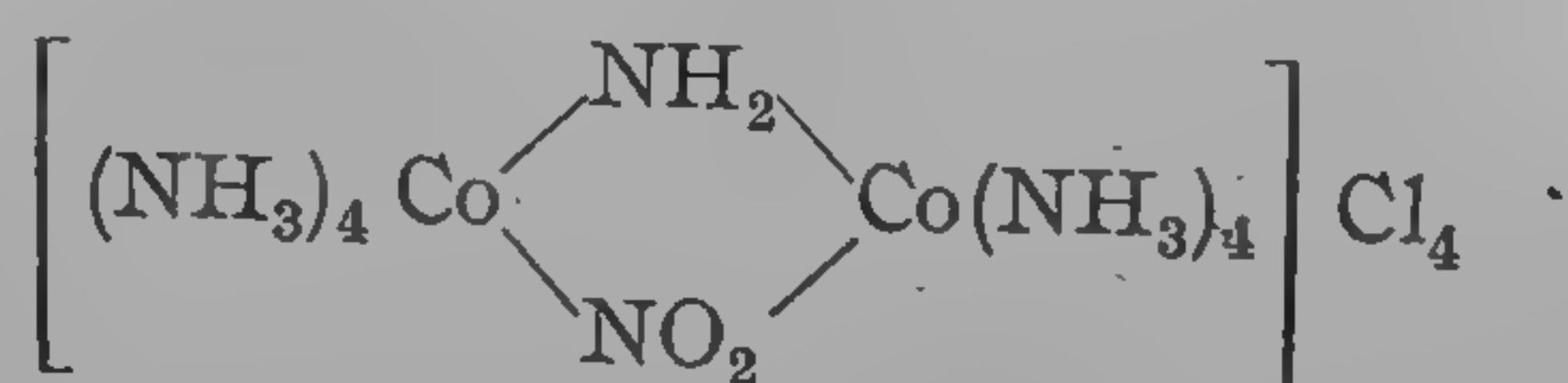
Numărul limitat de posibilități din acest punct de vedere se poate explica pe baza modelului octaedric. Astfel, o singură punte corespunde legării celor două octaedre prin intermediul unui vîrf, două punți corespund unei muchii comune, iar trei punți unei fețe comune.

Diversitatea mare a combinațiilor complexe polinucleare de acest tip poate rezulta și din varietatea de grupări care pot funcționa ca punte. În mod frecvent, în combinațiile polinucleare, acest rol poate fi îndeplinit de grupări ca:

—OH	(ol)	Cl ⁻
—O—	(oxo)	CH ₃ COO ⁻
—O ₂ —	(peroxo)	NO ₂ ⁻
—NH ₂	(amino)	SO ₄ ²⁻
—NH—	(imino)	RCOO ⁻

Denumirea combinațiilor polinucleare se face, în general, după aceleași reguli ca și pentru combinațiile mononucleare, cu deosebirea că în aceste cazuri trebuie indicate grupările din punte, ceea ce se realizează prin folosirea literei grecești μ , înaintea denumirii acestei grupări.

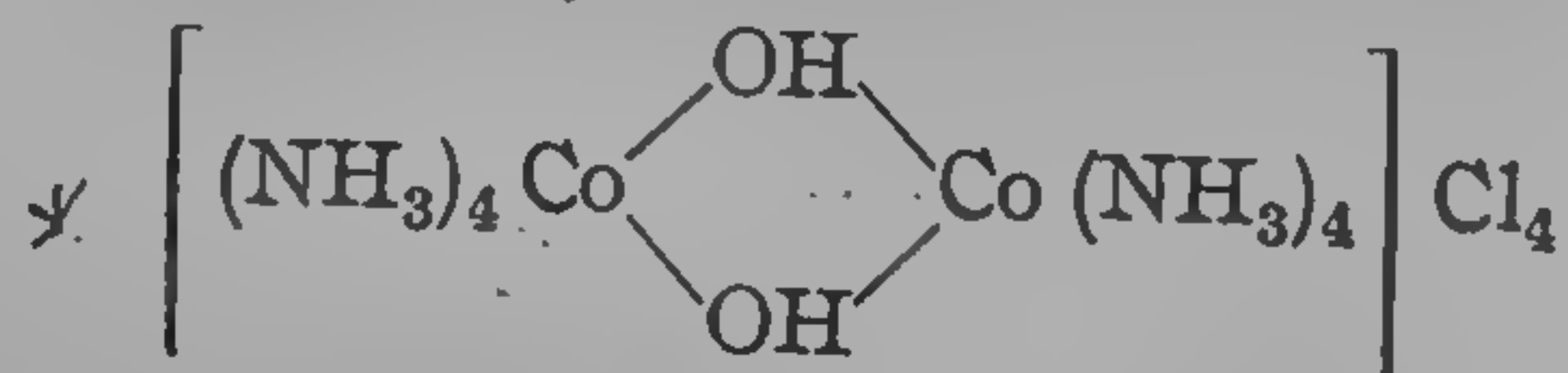
Astfel, de exemplu, combinația:



se citește: clorura octamin μ -amino, μ -nitro dicobalt (III).

În cazurile în care, gruparea care funcționează drept punte, are o denumire specială, față de denumirea pe care aceasta o are în combinațiile în care funcționează ca ligand obișnuit, indicele μ poate fi omis. De exemplu, gruparea OH, hidroxu cînd funcționează ca ligand monodentat, devine grupare „ol” cînd leagă doi ioni metalici centrali.

Astfel combinația:



se citește clorura octamin-diol-dicobalt (III).

Funcțiunea de punte a grupării OH afectează într-o măsură considerabilă proprietățile acesteia și în consecință proprietățile combinațiilor respective. Astfel datorită caracterului coordinativ nesaturat al grupării OH „hidroxu”, aceasta poate adăuga un ion de hidrogen, ceea ce determină un caracter alcalin pentru soluțiile acestor combinații. Dimpotrivă caracterul coordinativ saturat al grupării „ol” explică caracterul neutru al soluțiilor combinațiilor polinucleare.

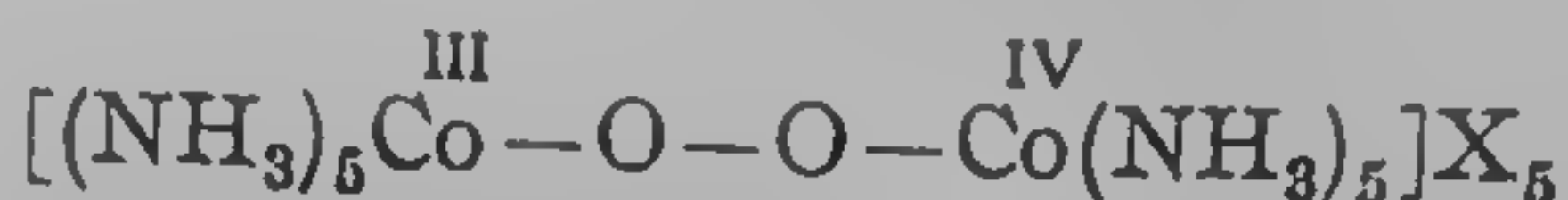
În cele ce urmează, vor fi descrise, cîteva dintre cele mai reprezentative combinații complexe polinucleare aparținînd diverselor tipuri menționate mai sus.

a. COMBINAȚII COMPLEXE BINUCLEARE

Din această categorie pot fi menționate combinațiile:

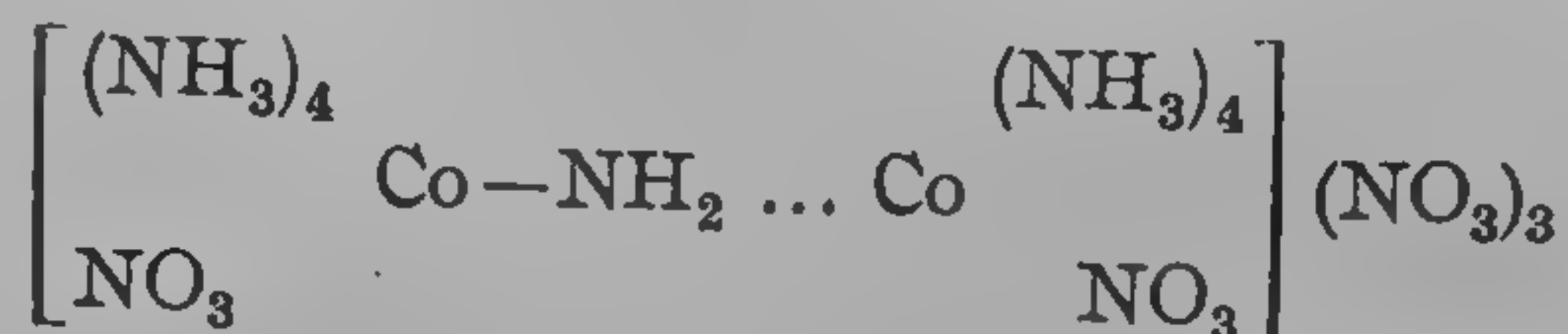


care se obțin ca prim produs la oxidarea soluțiilor apoase amoniacale ale sărurilor de cobalt bivalent cu oxigenul din aer. Altă combinație polinucleară care se obține în aceeași reacție de oxidare este:

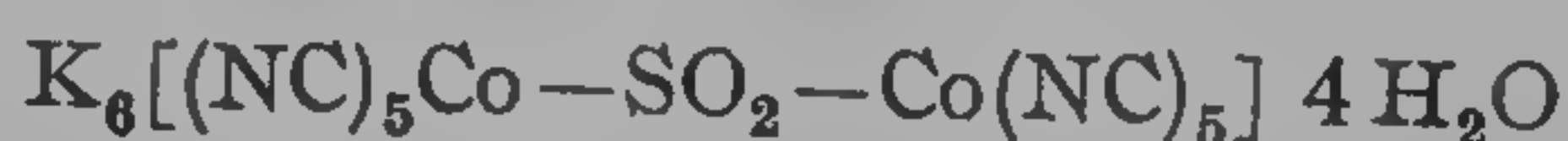


în care, ionul complex are aceeași compoziție ca și în prima, dar are o sarcină diferită de acesta, indicând prezența unui ion metalic central tetra-valent.

Alte combinații polinucleare de același tip sînt acelea care au în punte grupare amino ca, de exemplu:



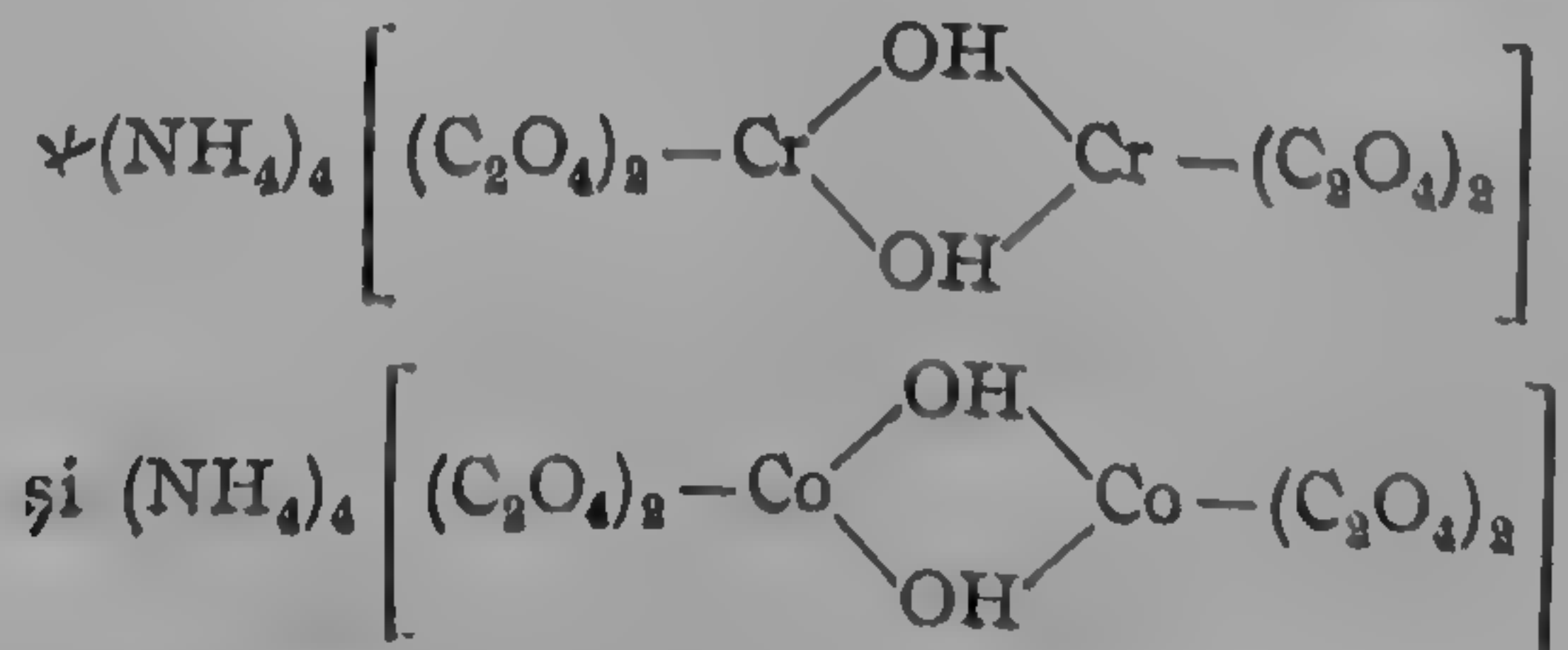
Din aceeași categorie fac parte și combinațiile:



obținute de Vlcek și Basolo [1] prin reacția ionului $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$ cu SO_2 , respectiv SnCl_2 , în care drept punte funcționează grupări mai puțin obișnuite.

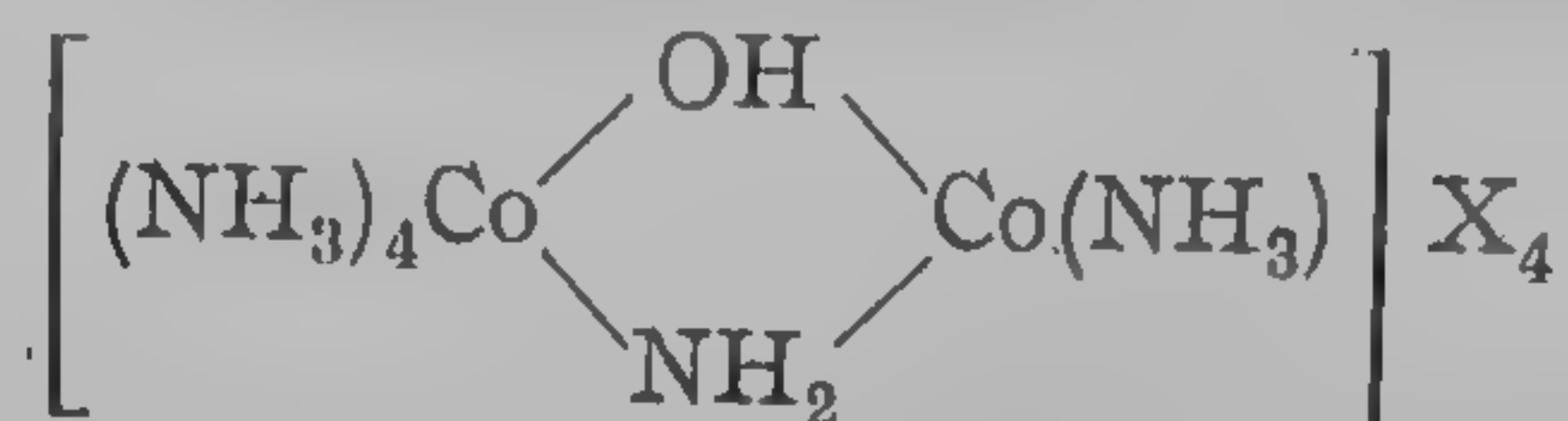
După cum se vede în ultima combinație se realizează în același timp și legături metal-metal.

Combinații complexe binucleare cu două punți. Din această categorie se cunosc un număr mare de combinații atît cu punți identice cît și cu punți diferite. Din prima grupă pot fi menționate combinațiile



în care ionul complex este de tip anionic.

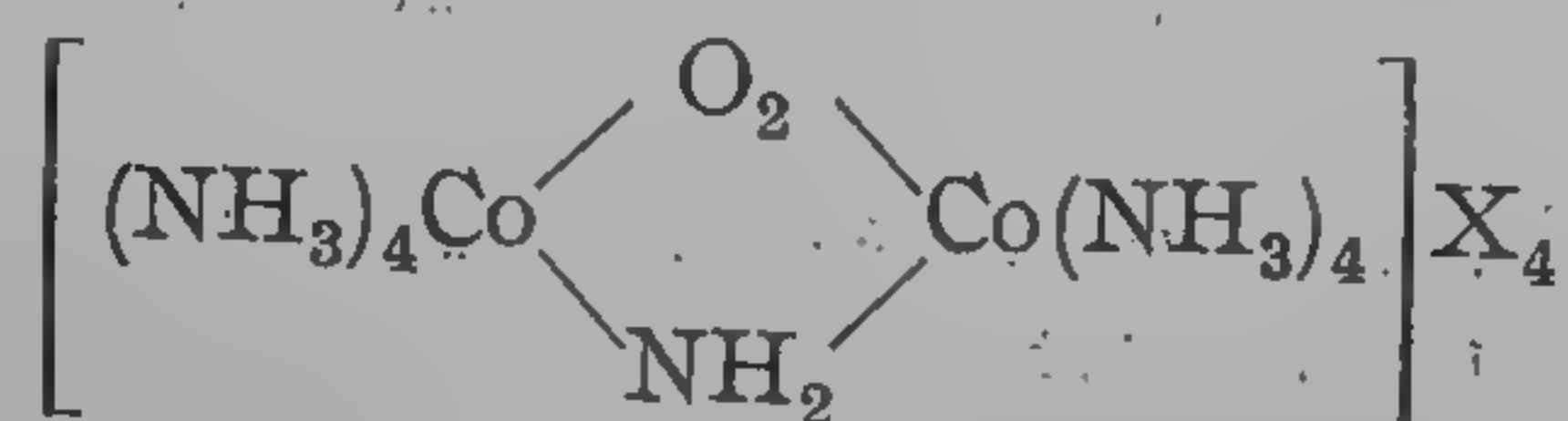
O combinație complexă polinucleară cu două punți diferite este



al cărei sulfat — de culoare roșie — reprezintă componenta principală a așa-zisei „sarea lui Vortmann”. Această sare se obține prin neutralizarea cu acid sulfuric diluat — în anumite condiții — a unei soluții amoniacale de azotat de cobalt, oxidată cu oxigenul din aer.

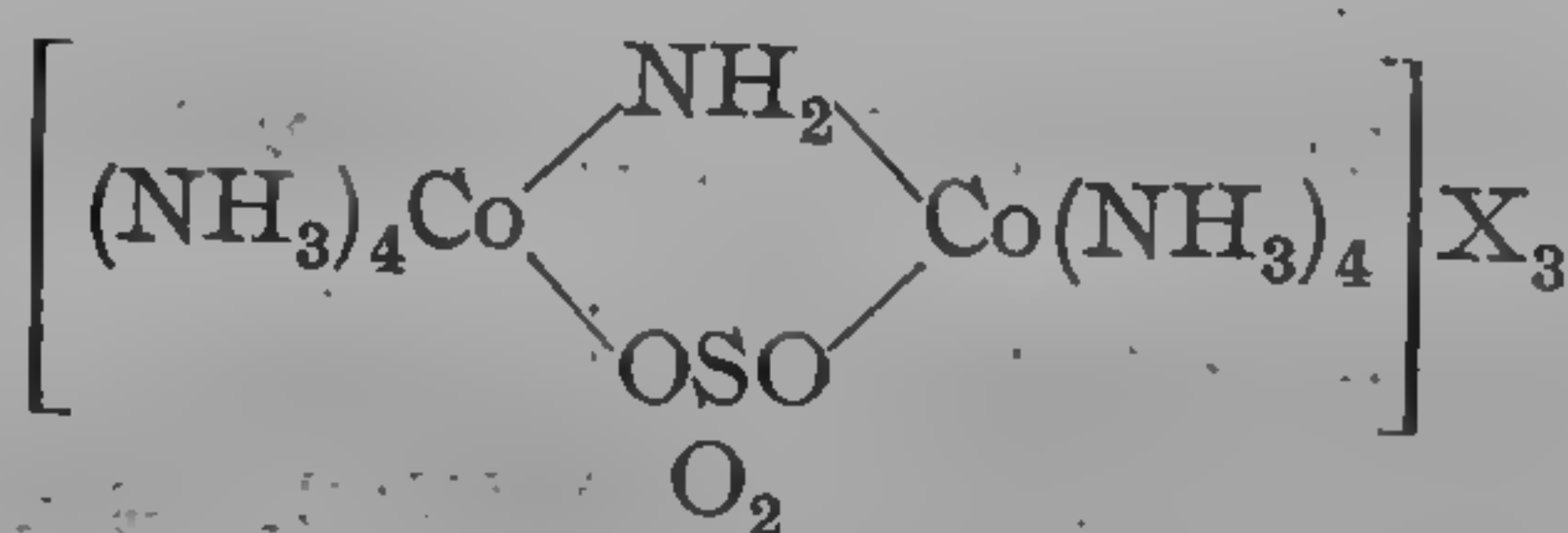
Componentele produsului de reacție — combinații complexe binucleare cu două punți diferite — pot fi separate prin diferență de solubilitate.

Spre deosebire de combinația de culoare roșie menționată mai sus, greu solubilă, a doua componentă a acestei sări:

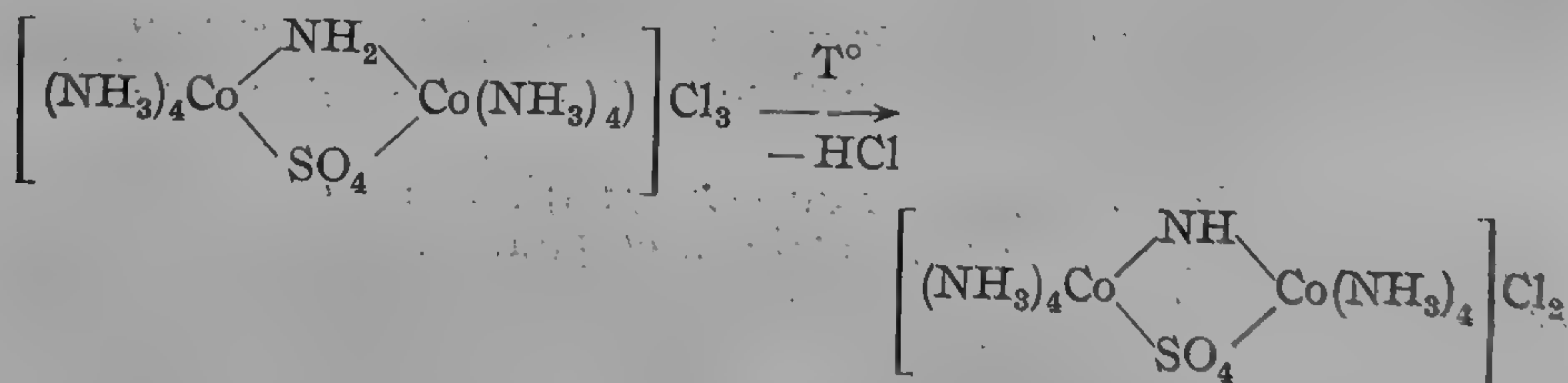


de culoare verde este ușor solubilă.

Componenta greu solubilă a sării lui Vortmann mai conține o combinație complexă binucleară cu două punți, anume:

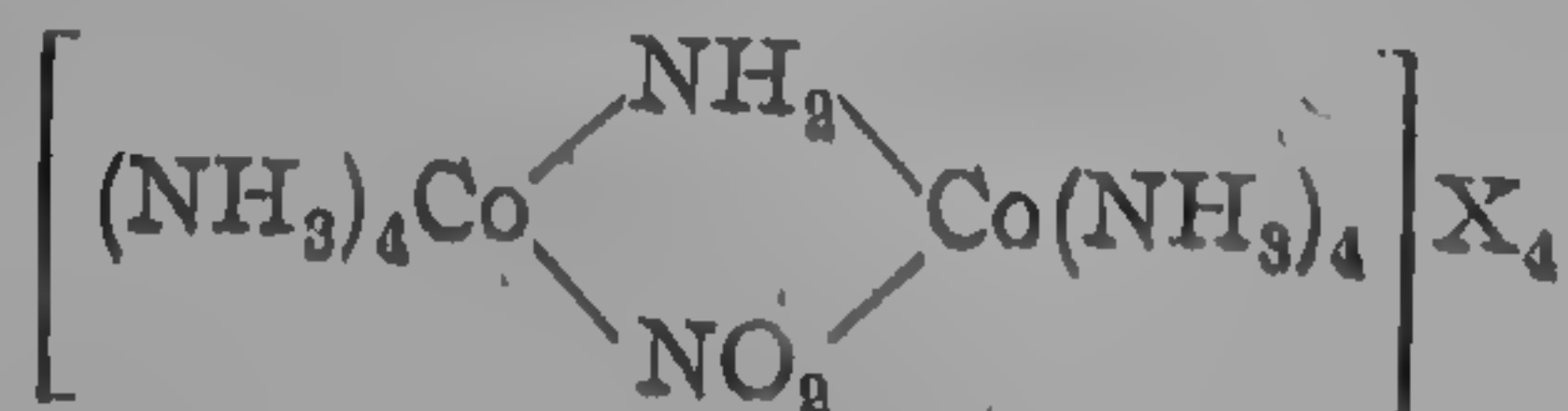


Dacă se încălzește clorura octamin μ -amino, μ -sulfato-dicobalt, se formează — prin eliminarea unei molecule de acid clorhidric — combinația μ -imino, μ -sulfato corespunzătoare, conform reacției:



în care după cum se vede funcționează ca punte gruparea imino—NH—.

Prin tratarea celei de-a doua componente a sării lui Vortmann cu acid azotos se obține o altă combinație binucleară cu două punți, și anume sarea octamin μ -amino, μ -nitro-dicobalt:



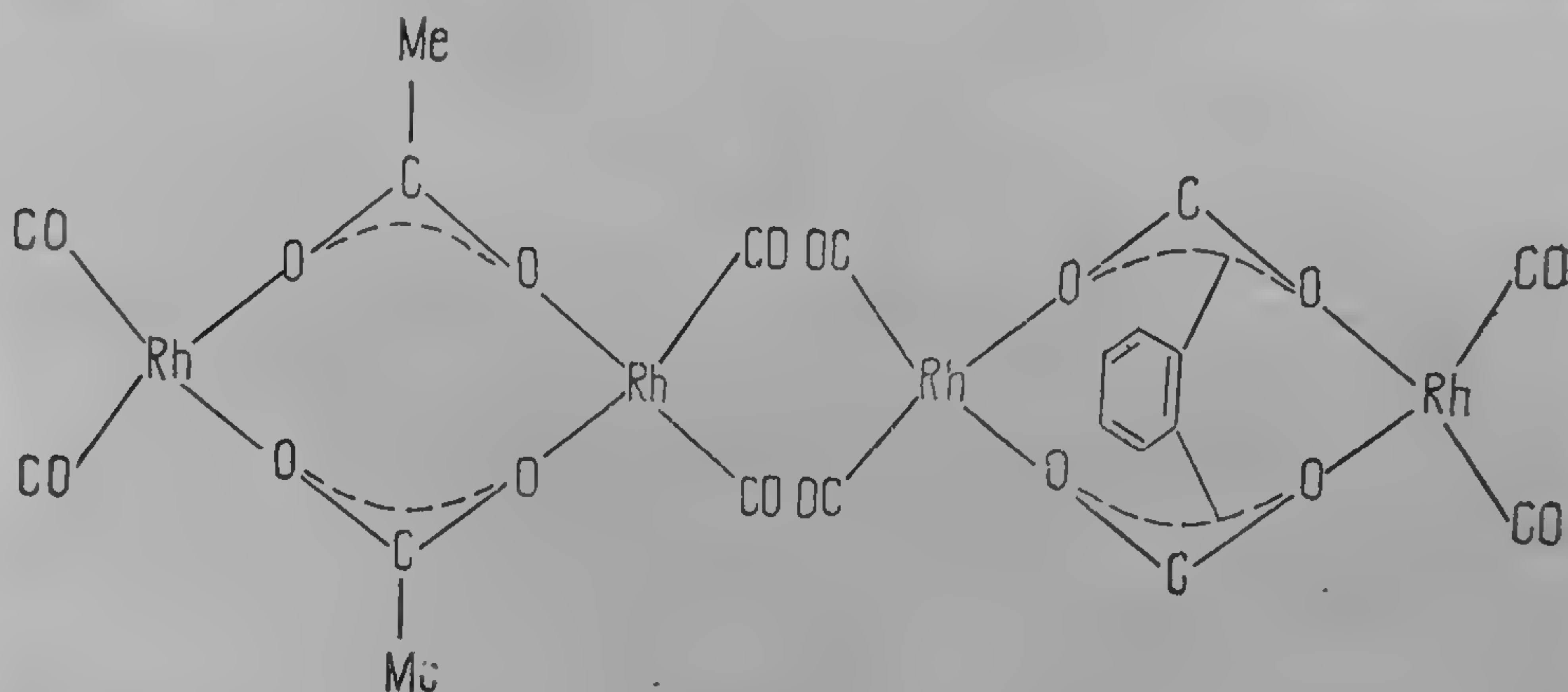
În această combinație, gruparea nitro este așa de puternic legată, încât acidul azotos nu este pus în libertate nici la tratare cu acid clorhidric concentrat.

Se cunosc, de asemenea, combinații complexe binucleare cu două punți amino, amino și acetato ca și ol și acetato, ol și nitro, ol și peroxo etc.

Deși structural diferite, combinațiile cu formula generală $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{X}]$ se încadrează în categoria combinațiilor complexe binucleare cu două punți.

Tratând soluția cloro-carbonilului de rodiu în solvenți organici cu săruri de argint solide, Lawson și Wilkinson [2] obțin o serie de combinații binucleare de forma $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{X}]_2$, în care grupările în punte sînt grupări carboxilice, azotat, tiocianat și sulfat.

Combinațiile obținute cu acetat și ftalat de argint, solubile în solvenți organici, stabile în aer uscat, dar sensibile la umezeală pot fi reprezentate:

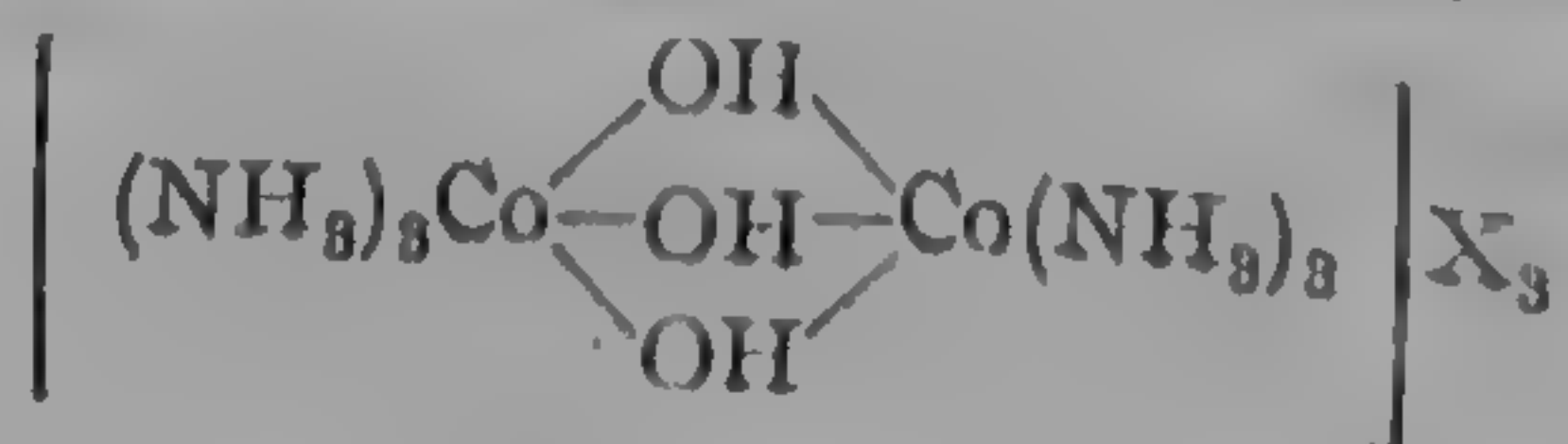


Cu azotatul, sulfatul și tiocianatul de argint se formează specii binucleare asemănătoare. Pentru nitrato-derivatul seriei, determinările de greutate moleculare ca și spectrul IR conduc la formularea $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{NO}_3]_2$, cu punți nitrati.

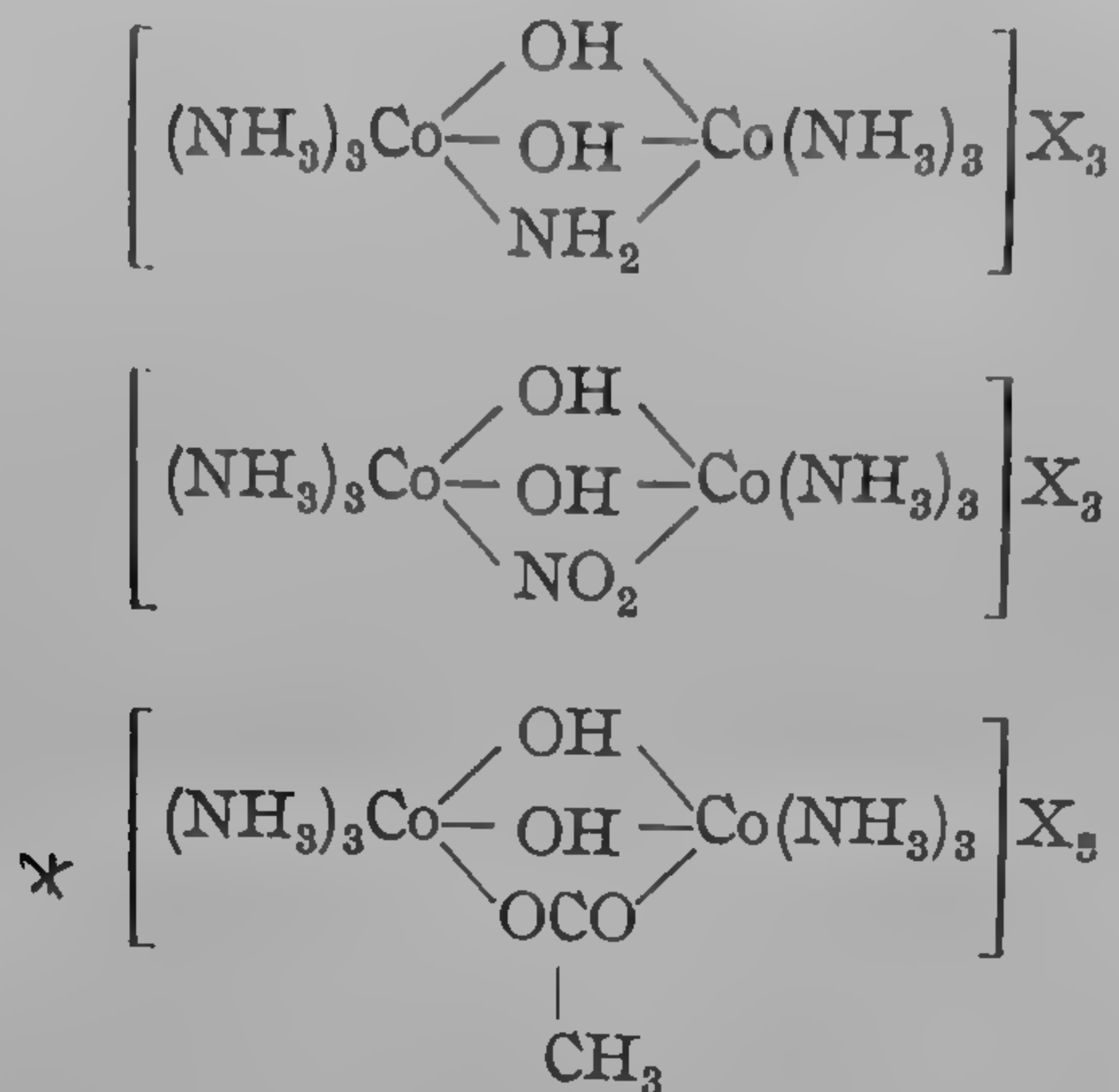
Spectrul IR al sulfato-derivatului nu prezintă benzi caracteristice grupării carbonil în punte, ceea ce indică legarea atomilor metalici centrali prin intermediul grupării SO_4 .

În spectrul IR al combinației $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{SCN}]_2$, pentru care structura de dimer a fost stabilită prin determinarea greutății moleculare, se constată prezența unei benzi la 2095 cm^{-1} , caracteristică grupării tiocianat legată în punte și nici o frecvență caracteristică grupării carbonil în punte. Aceste date confirmă structura atribuită.

Combinații complexe binucleare cu trei punți. Dintre combinațiile polinucleare, aparținând acestei categorii pot fi menționate:

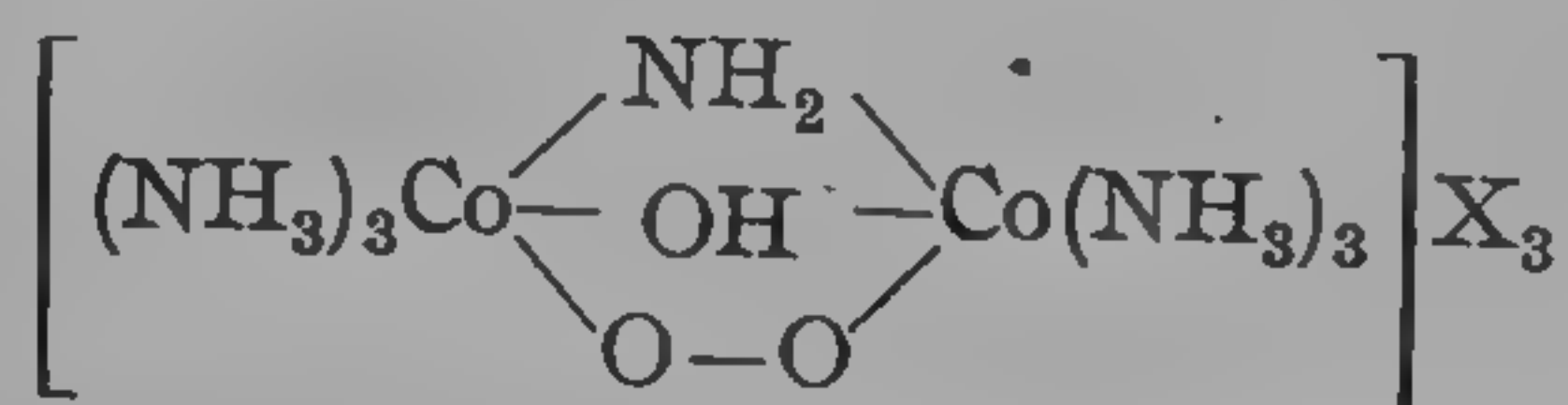


care conțin trei punți identice, ca și combinațiile binucleare cu punți diferite ca:



Ultimele două combinații se obțin prin acțiunea acidului azotos, respectiv prin acțiunea acidului acetic diluat, asupra sărurilor hexamin tri-ol dicobalt $[(\text{NH}_3)_3\text{Co}(\text{OH})_3 \text{Co}(\text{NH}_3)_3] \text{X}_3$. Acestea se caracterizează prin faptul că radicalul acid din punte $-\text{NO}_2^-$, respectiv CH_3COO^- — este foarte puternic legat.

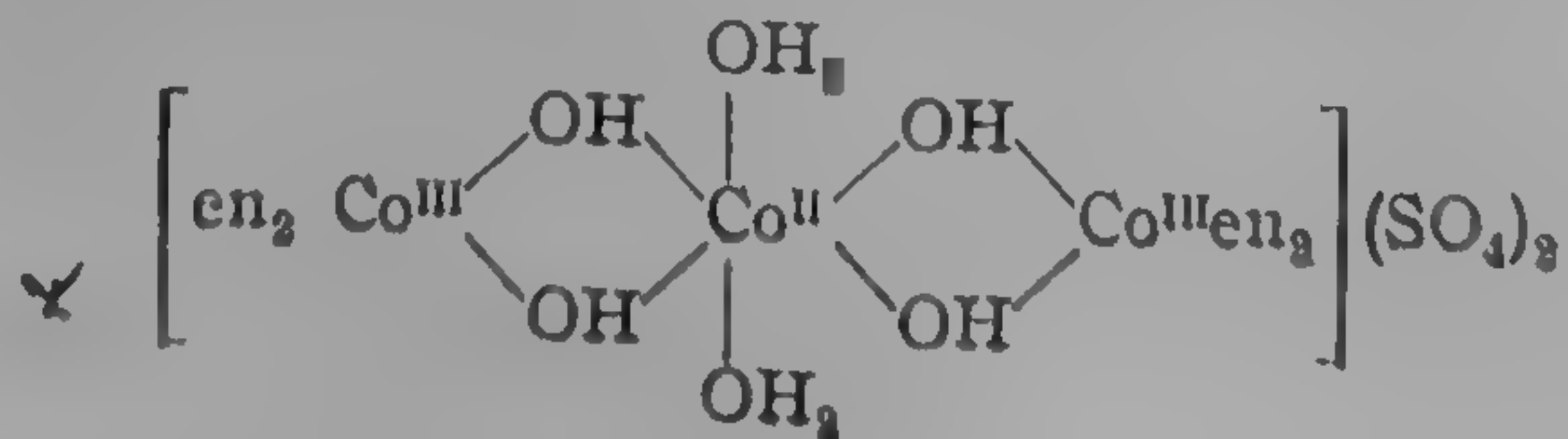
Altă combinație din aceeași categorie este hexamin μ -amino, μ -peroxo, μ -ol-dicobalt(III) (IV):



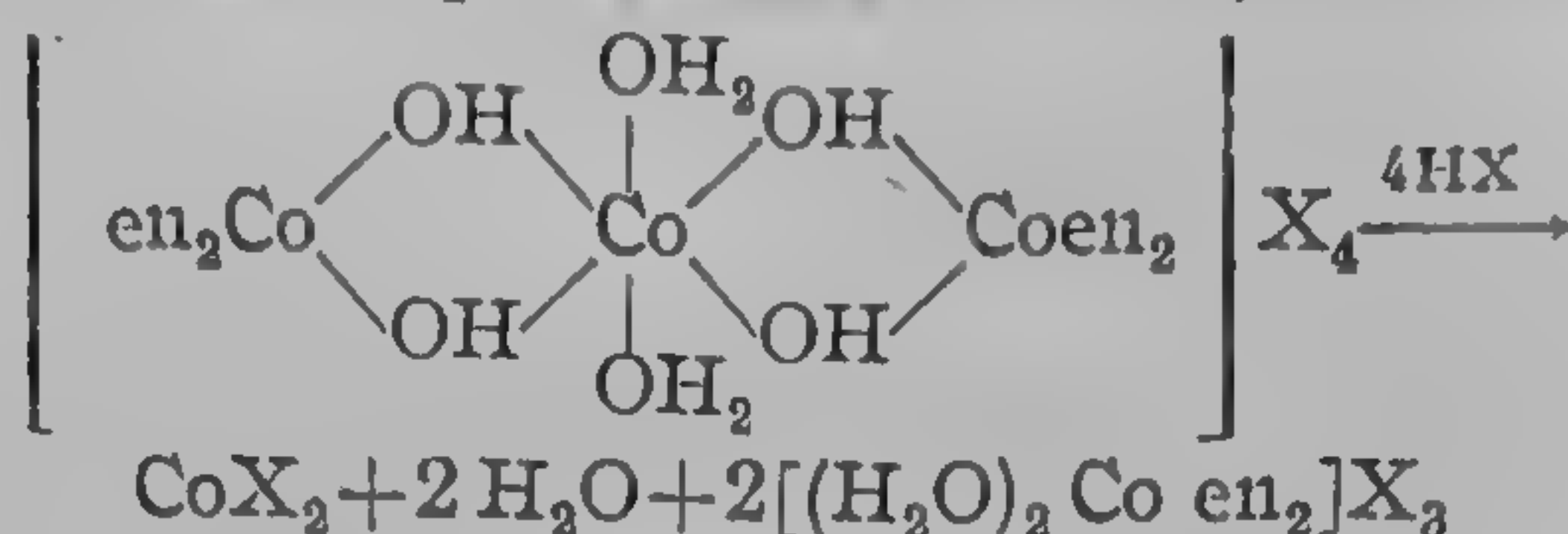
care se caracterizează prin prezența în punte a trei grupări diferite.

b. COMBINAȚII COMPLEXE TRINUCLEARE

Din această categorie poate fi menționată combinația trinucleară cu patru punți:



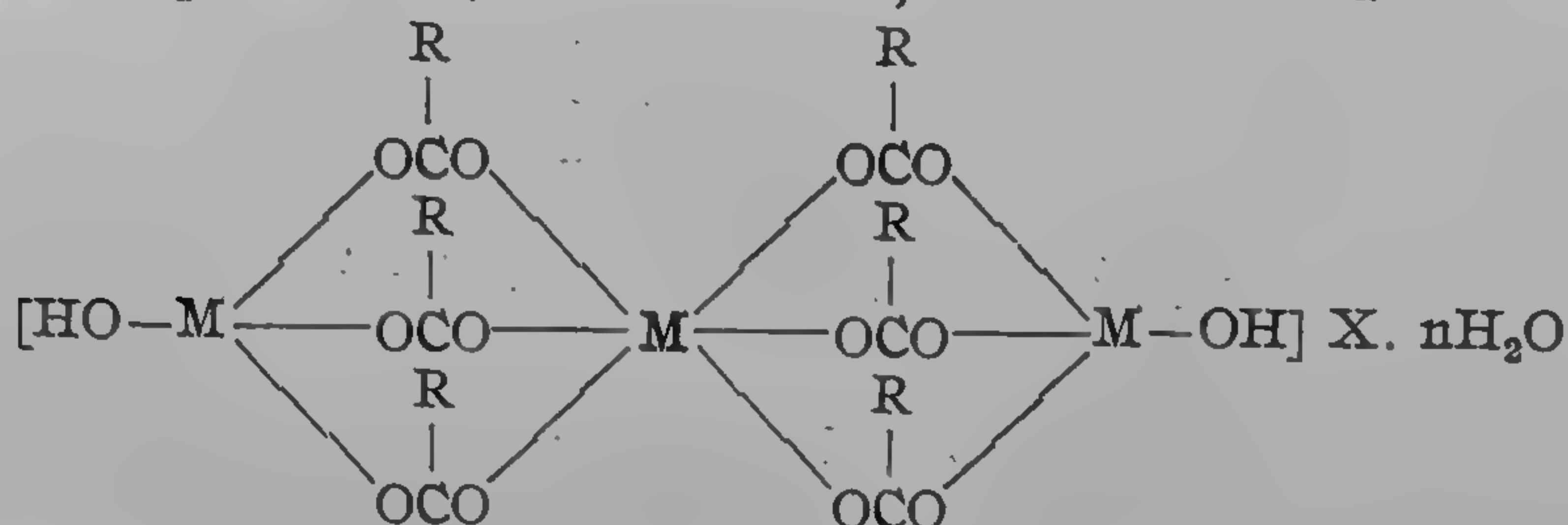
sulfatul-diacvo,-tetractilendiamin-tetrolCo (II),Co (III). Acidul clorhidric respectiv bromhidric, descompun această combinație conform reacției:



ceea ce confirmă prezența unui ion de cobalt bivalent.

O altă serie de combinații complexe trinucleare sînt acelea care corespund formulei generale $[\text{M}_3(\text{RCOO})_6(\text{OH})_2]\text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, unde ionul metalic central este fier sau crom sau în combinațiile mixte ambele.

Pe baza comportării lor, aceste combinații au fost formulate:



După cum se vede, numai atomul metalic central are numărul de coordinație șase, în timp ce atomii metalici periferici au numărul de coordinație patru.

Folosind diverse tehnici experimentale ca spectroscopia în vizibil, IR, măsurători de momente magnetice, Duncan și colaboratorii [3] întreprind un studiu sistematic asupra combinațiilor cu formula generală $[\text{Fe}_3(\text{RCOO})_6(\text{OH})_2]\text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (unde $\text{R}=\text{H}$, CH_3 , CH_2Cl , CCl_3 și CH_3-CH_2 ; $\text{X}=\text{OH}$ sau NO_3) pentru a distinge între cele două structuri stereochemice posibile).

Datele obținute procură, în general, informații foarte limitate privind stereochemia acestor combinații. Nici una din tehnicile folosite nu poate stabili dacă atomii de fier sînt aranjați liniar sau în vîrfurile unui triunghi echilateral.

Într-un aranjament liniar, atomii de fier s-ar găsi în două tipuri diferite de înconjurări, în timp ce în aranjamentul triunghiular toți atomii de fier ar fi echivalenți din acest punct de vedere.

Datorită acestui fapt, spectroscopia Mössbauer reprezintă o metodă indicată pentru atribuirea structurii în această serie de combinații.

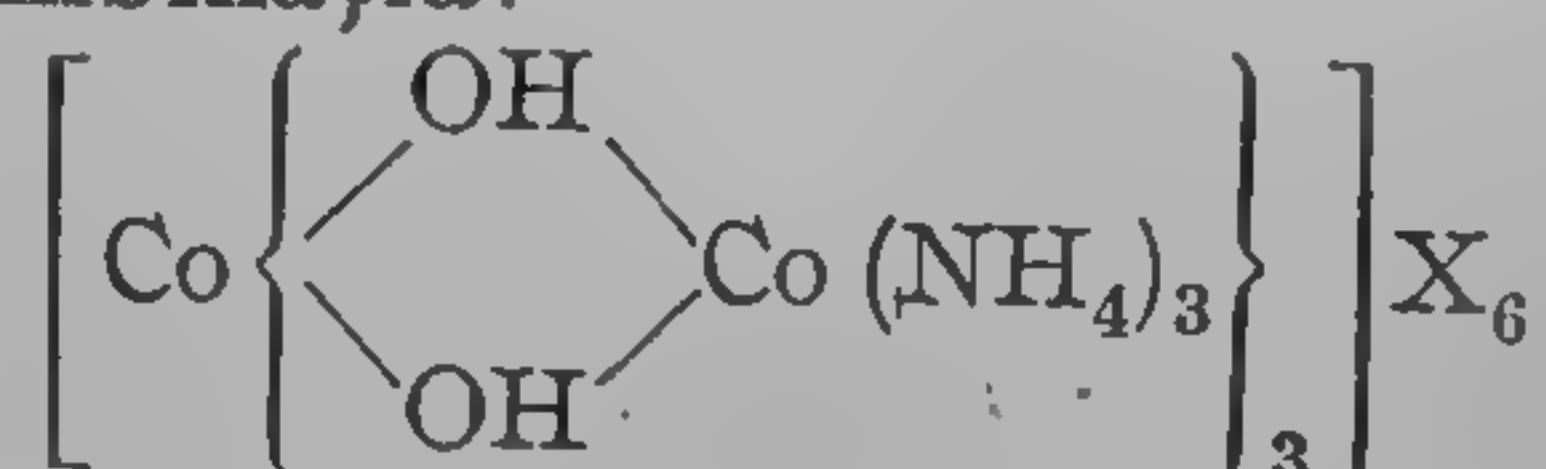
Valorile parametrilor Mössbauer, obținuți pentru aceste combinații, arată că toate sînt foarte asemănătoare din punct de vedere al înconjurării atomilor de fier.

Pe lîngă aceasta, spectrele arată un singur tip de înconjurare pentru atomii de fier, ceea ce conduce la concluzia că aranjarea liniară a acestora este exclusă.

Pe baza unui studiu de raze X, Figgis și Robertson [4] ajung la o concluzie asemănătoare pentru combinația acetato-trinucleară analogă de crom.

c. COMBINAȚII COMPLEXE TETRANUCLEARE

Din această grupă de combinații polinucleare trebuie menționată în primul rând combinația:

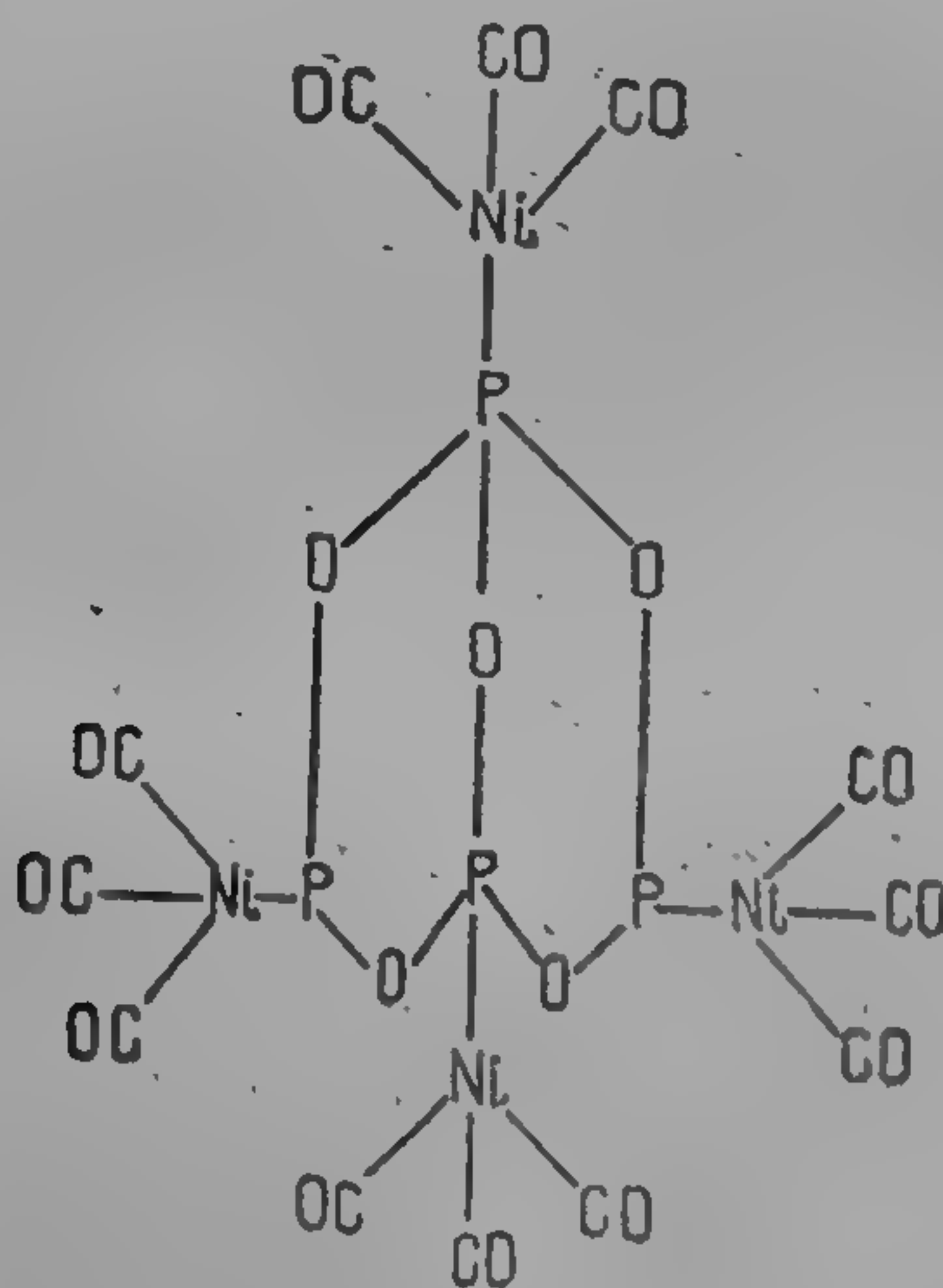


o sare a anionului dodecamin hexoltetracobalt.

Obținerea acestei sări a avut o importanță mare, deoarece dedublarea ei în antipozii optici a însemnat confirmarea izomeriei optice la combinațiile complexe octaedrice într-o combinație pur anorganică.

Cercetări recent efectuate au arătat că trioxidul de fosfor, P_4O_{10} , reacționează cu metal-carbonilii conducând la o clasă nouă de compuși de coordinație, care includ polimeri și în care trioxidul de fosfor se comportă ca un ligand polidentat.

Reacționând cu un exces de carbonil de nichel, trioxidul de fosfor, care are patru perechi de electroni neparticipanți — câte una la fiecare atom de fosfor — coordonează patru grupe tricarbonil de nichel, conducând la combinația simetrică cu structură tetraedrică:



Aceasta este considerată ca primul compus de coordinație în care o moleculă conținând fosfor trivalent funcționează ca ligand tetradentat.

Structura acestei combinații a fost atribuită pe baza măsurătorilor IR, r. m. n., ca și a altor determinări structurale.

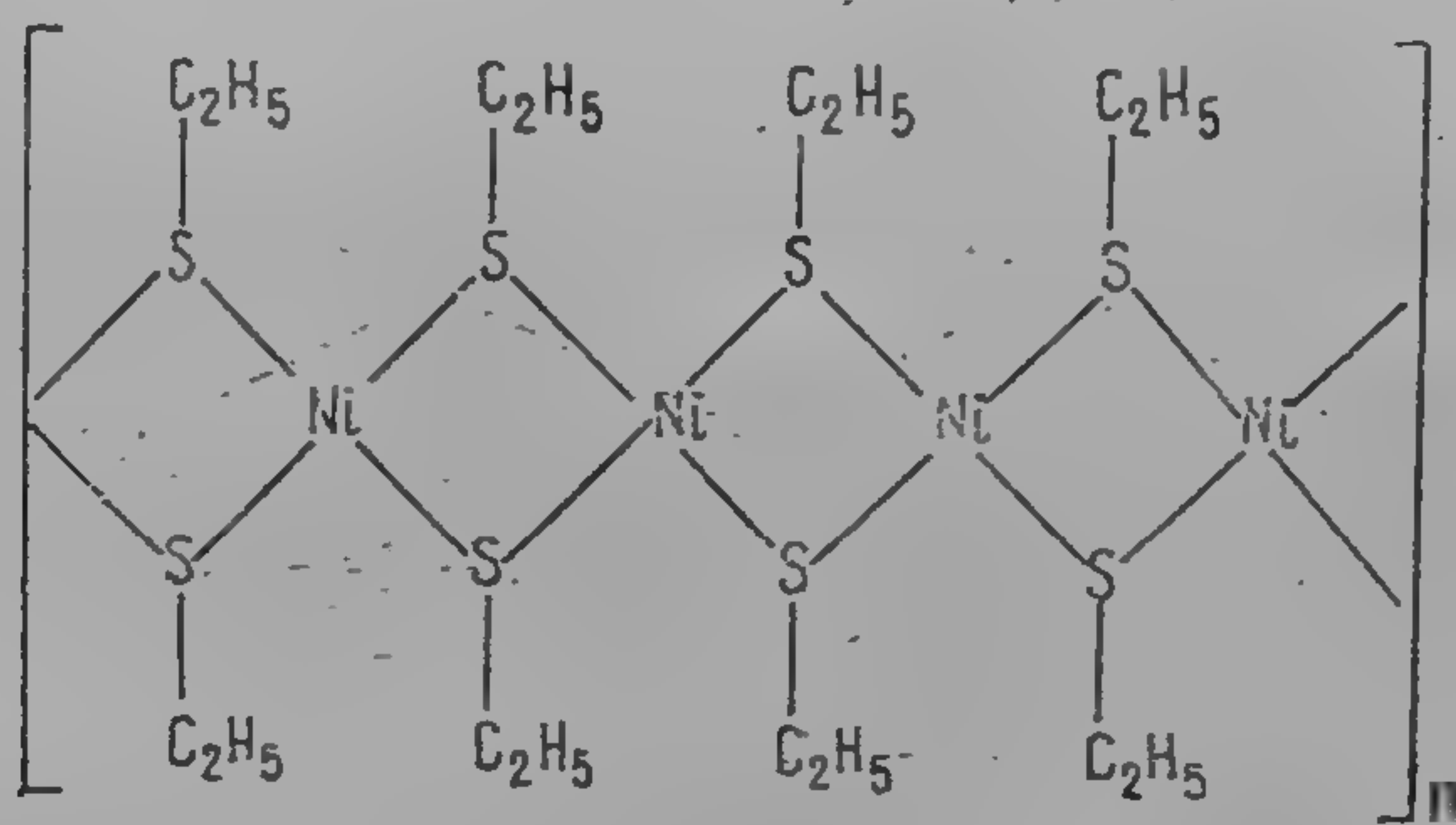
2. COMBINAȚII COMPLEXE POLINUCLEARE CU PUNȚI DE SULF

Una dintre cele mai importante proprietăți ale grupării mercapto coordonate este capacitatea ei de a reacționa cu ioni metalici pentru a forma combinații complexe polinucleare conținând punți de sulf. Această tendință este ilustrată prin obținerea unor combinații, complexe polinucleare, în care gruparea mercapto coordonată funcționează drept punte.

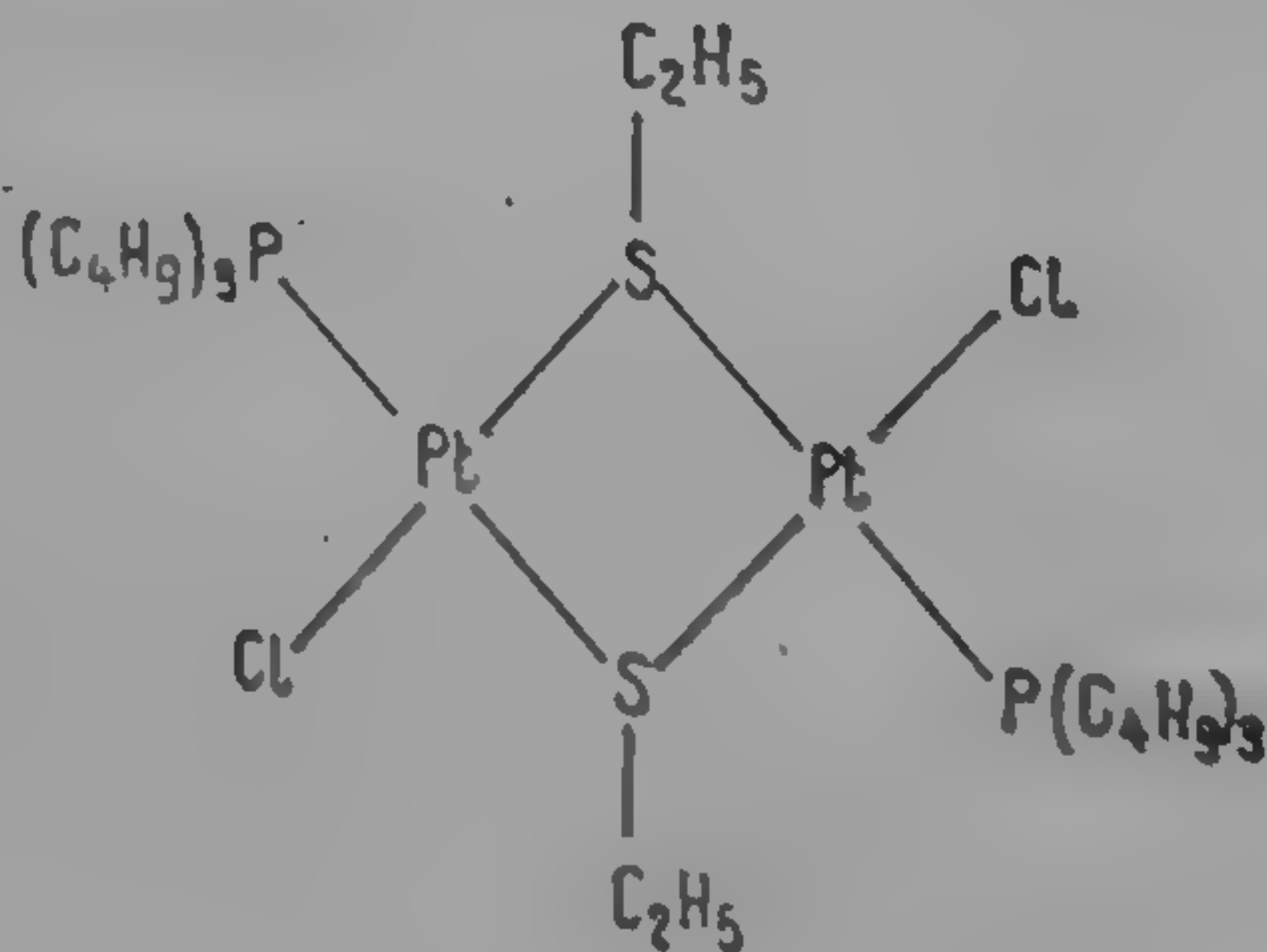
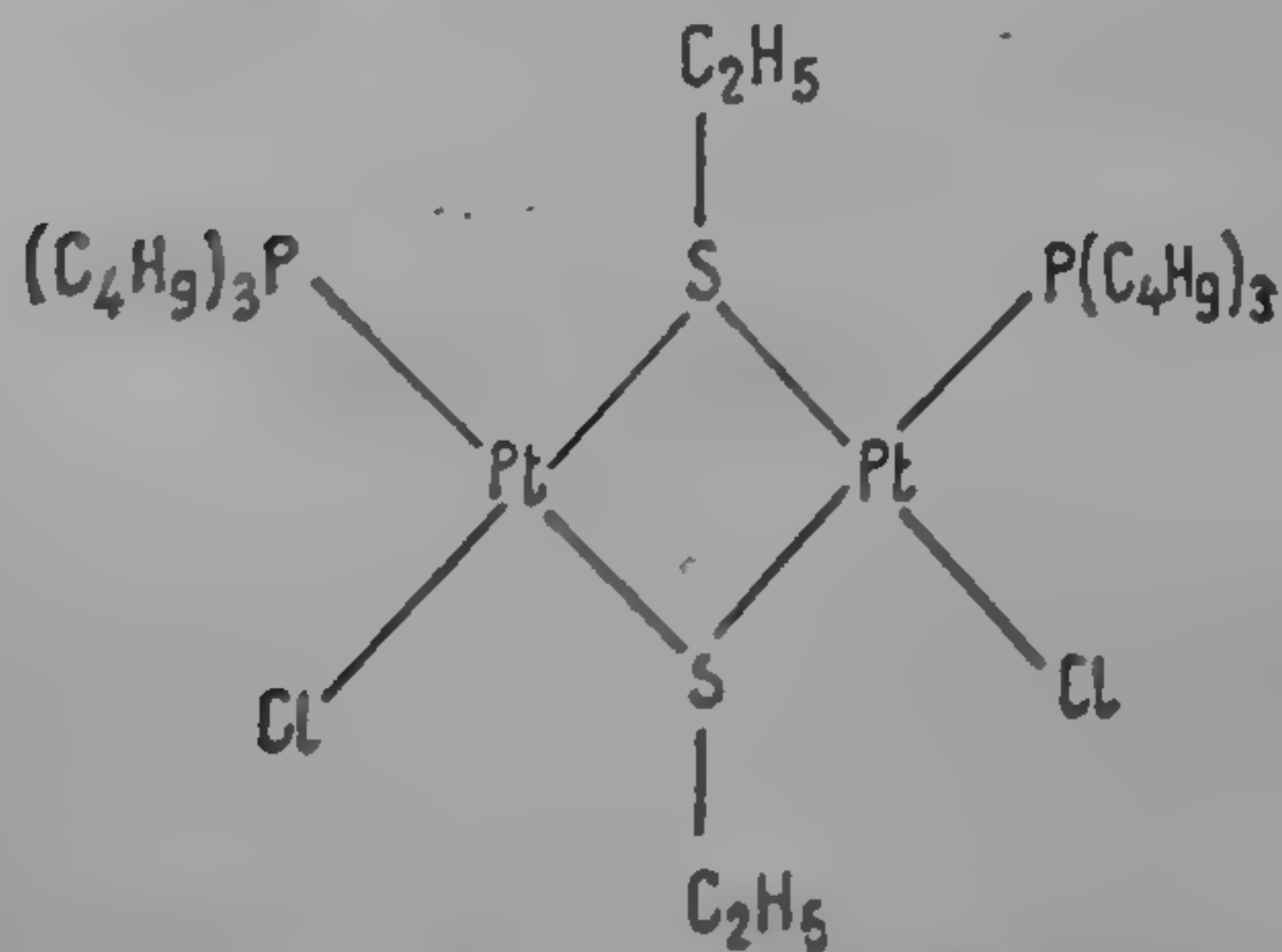
Cercetările efectuate în acest domeniu au stabilit că, liganzii de tipul RS_- formează ușor combinații complexe, în care doi sau mai mulți ioni metalici sînt legați prin punți de sulf.

Combinații de acest tip, care se mențin și în soluție apoasă se obțin, în general, de la un ion metalic, cu nivel electronic d ocupat sau aproape ocupat, deci cu electroni disponibili pentru formarea de legături cu orbitalele $3d$ vacante ale atomului de sulf.

Astfel, cu etil mercaptanul, nichelul formează o combinație diamagnetică, cu structura de polimer, indicată mai jos [5].



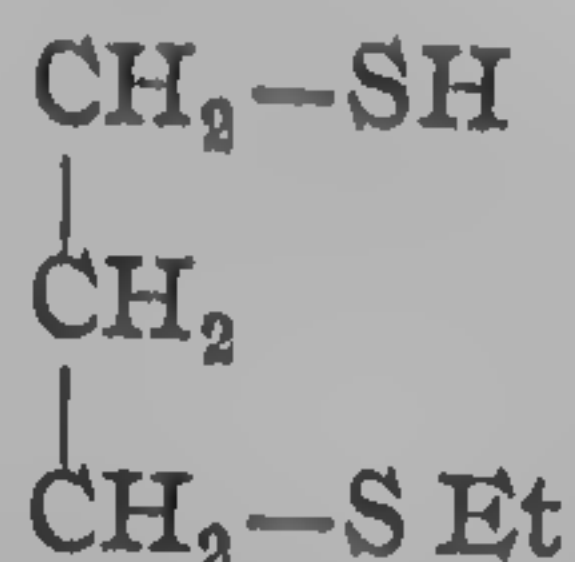
Dacă pe lângă etilmercaptan la obținerea acestor combinații se folosesc și alți liganzi cu capacitate de coordinare mare ca fosfine terțiare, poate fi evitată formarea produșilor polimeri, chiar în condițiile în care se realizează punți de sulf. Pe această cale, Chatt și Hart [6] au reușit să izoleze modificările cis și trans ale combinației $[Pt_2(P(C_4H_9)_3)_2(SC_2H_5)_2Cl_2]$ cu structurile indicate mai jos:



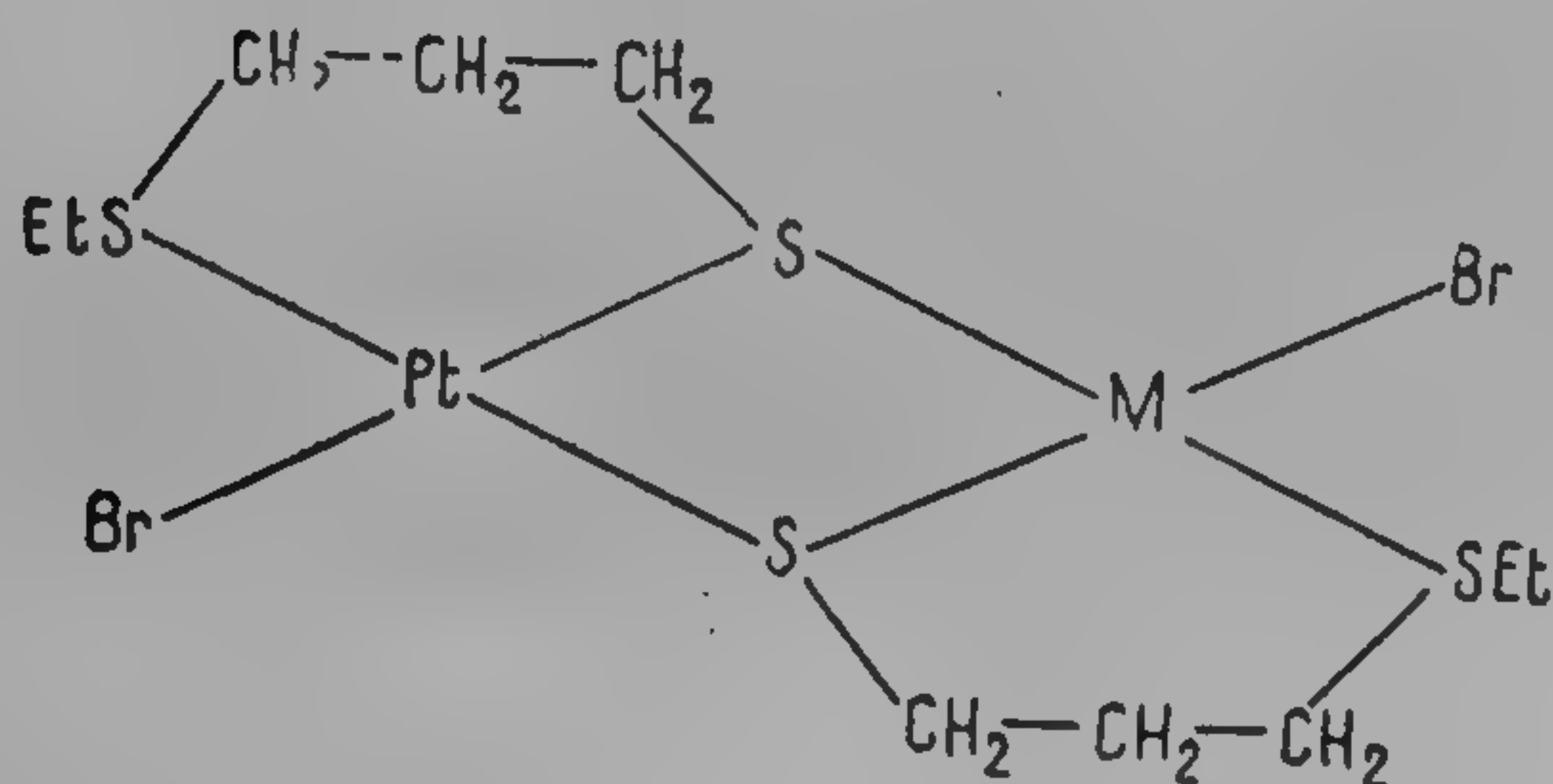
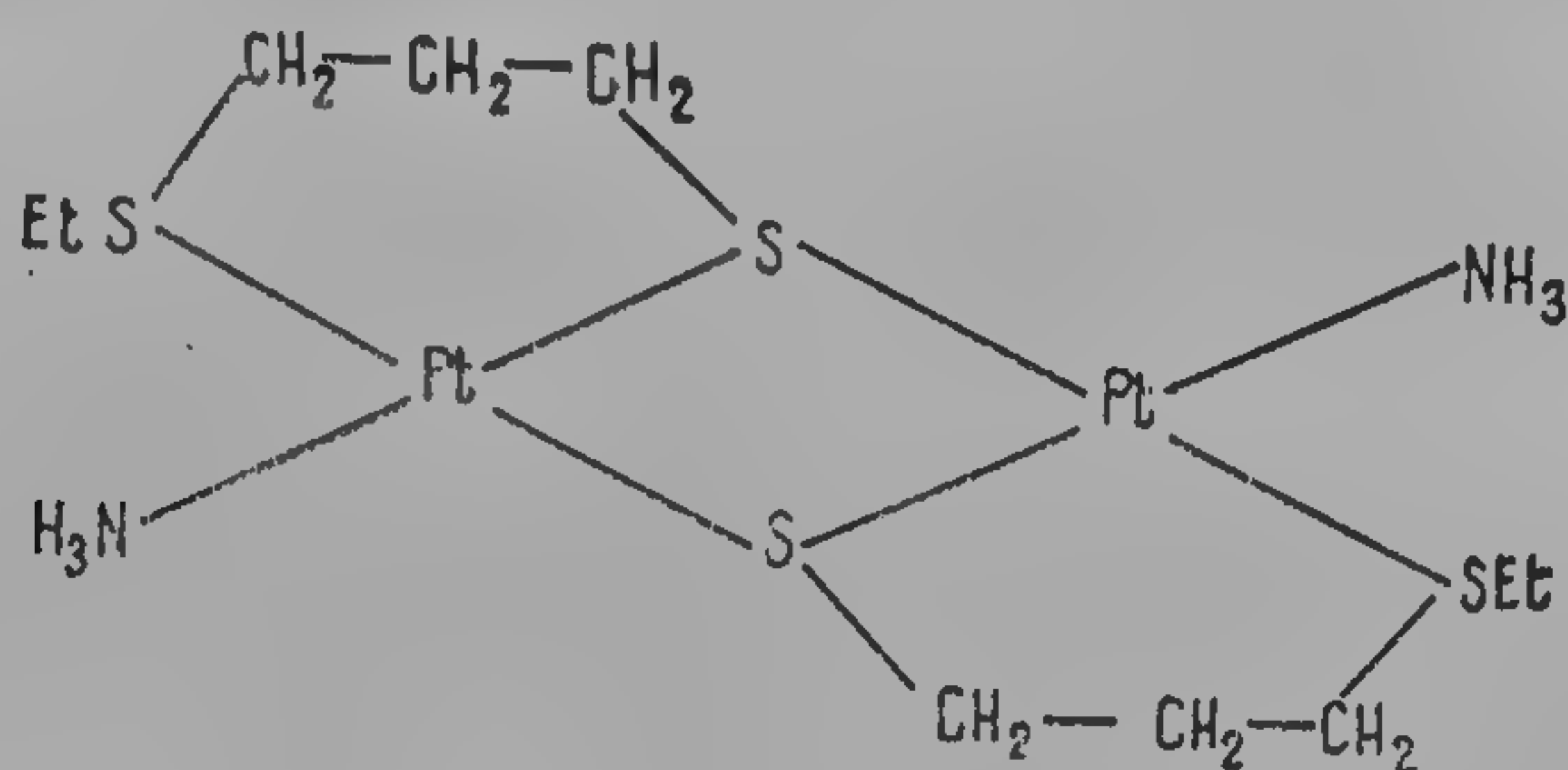
ca și alte combinații asemănătoare.

Combinații complexe polinucleare, cu structură asemănătoare, adică o legare în punte limitată, au fost obținute, de asemenea, prin folosirea unor liganzi bidentati, care pe lângă gruparea mercapto, mai conțin un atom donor puternic.

Folosind ca ligand 3-etiltiopropan-1-tiol:



Livingston [7] a reușit să obțină combinații binucleare cu punți de sulf conținând ca atom central platină sau atomi metalici diferiți, cu structurile indicate mai jos:



Lucrările efectuate asupra capacității de coordinare a β -mercapto-etilaminei cu ionii metalelor tranzitionale au condus la izolarea și caracterizarea unor combinații complexe bi- și trinucleare, homeo și heteroatomice, conținând punți sulf.

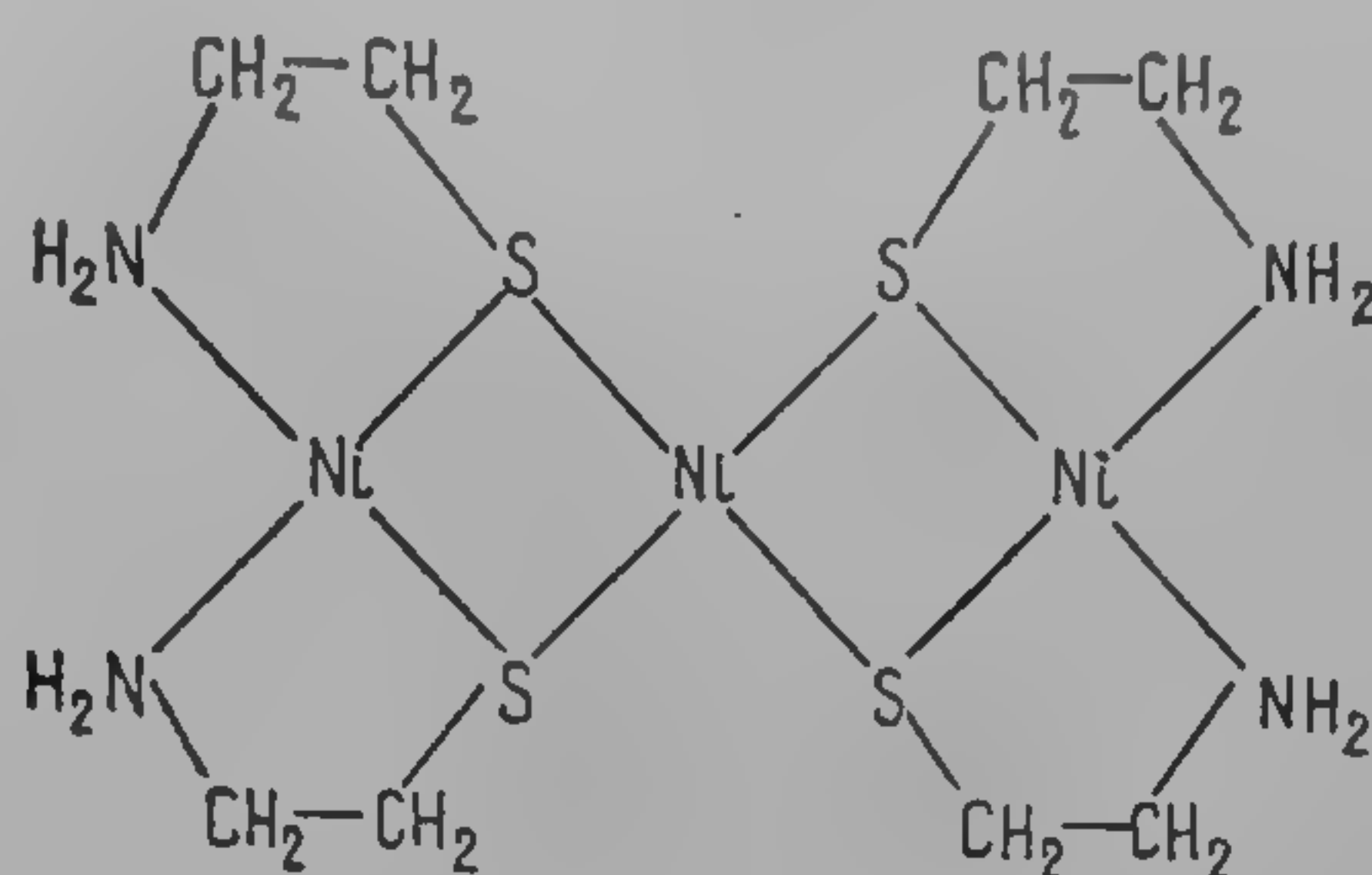
Folosind acest ligand, Jicha și Busch [8] obțin pe lângă combinațiile monomere bine definite NiL_2 , PdL_2 , CoL_3 și CoL_3 , unde L, este $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}^-$, o serie de combinații trinucleare cu punți de sulf, de forma $[\text{M}(\text{ML}_2)_2]^{2+}$ și $[\text{M}(\text{CoL}_3)_2]^{2+}$.

Trimerul de nichel, $[\text{Ni}(\text{NiL}_2)_2]^{2+}$, este o combinație diamagnetică, ceea ce arată că toți atomii de nichel se găsesc într-o înconjurare plană. Această

combinație se poate obține fie prin reacția directă între ligand și o sare a ionului metalic, fie prin solubilizarea combinației NiL_2 cu clorură de nichel.

Formarea acestui trimer, adică legarea celui de-al treilea ion de nichel, se poate explica pe baza proprietăților donoare ale atomilor de sulf coordinați, ai celor două molecule cis-NiL_2 .

Reacția de obținere a acestei combinații, ca și proprietățile ei generale permit atribuirea următoarei structuri:

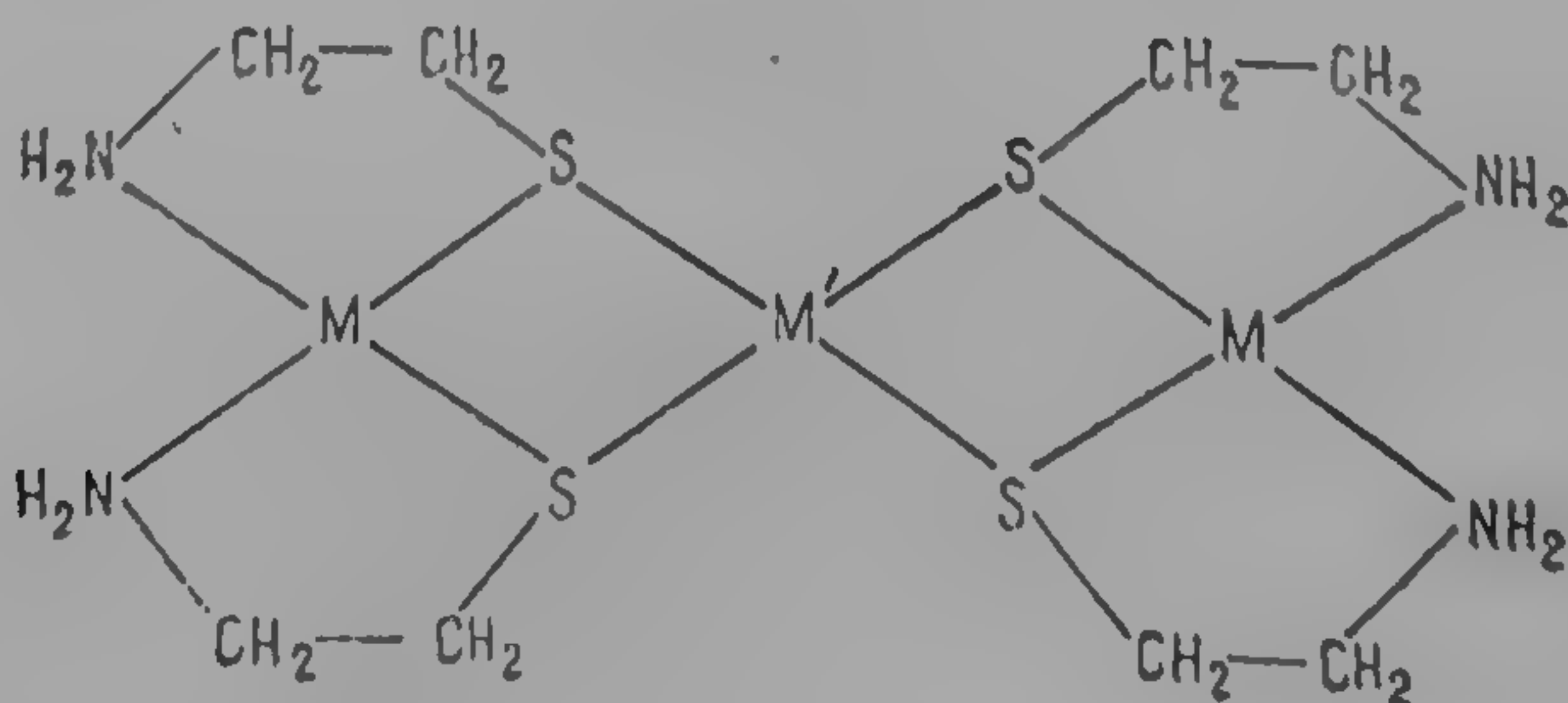


Combinații complexe trinucleare de același tip $[\text{M}(\text{ML}_2)_2]^{2+}$ au fost obținute și cu alți ioni metalici centrali.

Obținerea acestor combinații prin solubilizarea speciilor neutre ML_2 cu soluții apoase ale sărurilor metalice prezintă un interes deosebit, deoarece permite prepararea combinațiilor conținând ioni metalici diferiți în poziții bine definite, adică obținerea combinațiilor polinucleare heterometalice.

Pe această cale, autorii menționați mai sus au reușit să obțină un număr mare de combinații trinucleare heteroatomice de forma generală $[\text{M}'(\text{ML}_2)_2]^{2+}$, în care combinația neutră ML_2 funcționează ca un ligand de chelare față de ionul metalic M' . Astfel reacția între NiL_2 și soluții conținând săruri ale diverselor metale conduce la combinații cu formula generală $[\text{M}(\text{NiL}_2)_2]^{n+}$, unde $\text{M} = \text{Cu(I)}, \text{Cu(II)}, \text{Pd(II)}, \text{Pt(II)}$ și Cd(II) . Cu soluția unei sări de nichel, PdL_2 , formează combinația $[\text{Ni}(\text{PdL}_2)_2]^{2+}$.

Pe baza studiilor spectrofotometrice, magnetice și a măsurărilor de conductibilitate, acestor combinații li s-a atribuit structura trinucleară, reprezentată mai jos:



Momentele magnetice determinate pentru aceste combinații au arătat că ionul Ni^{2+} este în mod invariabil diamagnetic, independent de locul pe care-l ocupă în structura ionului complex respectiv.

Astfel combinațiile:



sînt toate diamagnetice, ceea ce înseamnă că atît atomii donori ai ligandului β -mercaptoetilamina cît și atomii donori ai ligandului ML_2 — atomi din punte — adoptă o configurație plană în jurul ionilor de nichel.

O comportare asemănătoare combinațiilor plan-pătrate de forma ML_2 a fost observată și la combinația hexacoordinată CoL_3 . Aceasta poate funcționa ca ligand față de ioni metalici ca $\text{Ni}(\text{II})$ și $\text{Co}(\text{III})$, conducînd la combinațiile trinucleare $[\text{Ni}(\text{CoL}_3)_2]^{2+}$ și $[\text{Co}(\text{CoL}_3)_2]^{3+}$.

În același mod în care, formarea combinațiilor trinucleare $[\text{M}(\text{ML}_2)_2]^{2+}$ indică o orientare cis a grupelor mercapto în liganzii mononucleari plan-pătrați ML_2 , formarea combinațiilor $[\text{M}(\text{CoL}_3)_2]^{n+}$ indică o configurație cis sau facială pentru combinația mononucleară CoL_3 .

Formarea acestor combinații polinucleare se explică în același mod ca și în cazul combinațiilor $[\text{M}(\text{ML}_2)_2]^{2+}$, și anume prin tendința atomilor de sulf coordinați în molecula $\text{Co}(\text{L}_3)$ de a forma punți, legînd astfel doi ioni metalici. Deoarece fiecare moleculă ML_3 poate forma trei astfel de punți, atomii de sulf ai celor două molecule CoL_3 pot să ocupe toate cele șase poziții de coordinare în jurul celui de-al treilea atom de cobalt.

În scopul de a stabili caracteristicile combinațiilor cu liganzi conținînd gruparea mercapto, în special posibilitatea de legare în punte și reactivitatea atomilor de sulf coordinați, Wrathall și Busch [9] prepară o serie de combinații asemănătoare celor indicate mai sus, în care ligandul este 2-(2-mercaptoetil)piridina. Molecula acestui ligand este asemănătoare — în ceea ce privește atomii donori — β -mercaptoetil-aminei, de care se deosebește însă, prin stereochimie, natura atomului de azot și mărimea ciclurilor chelate pe care le formează.

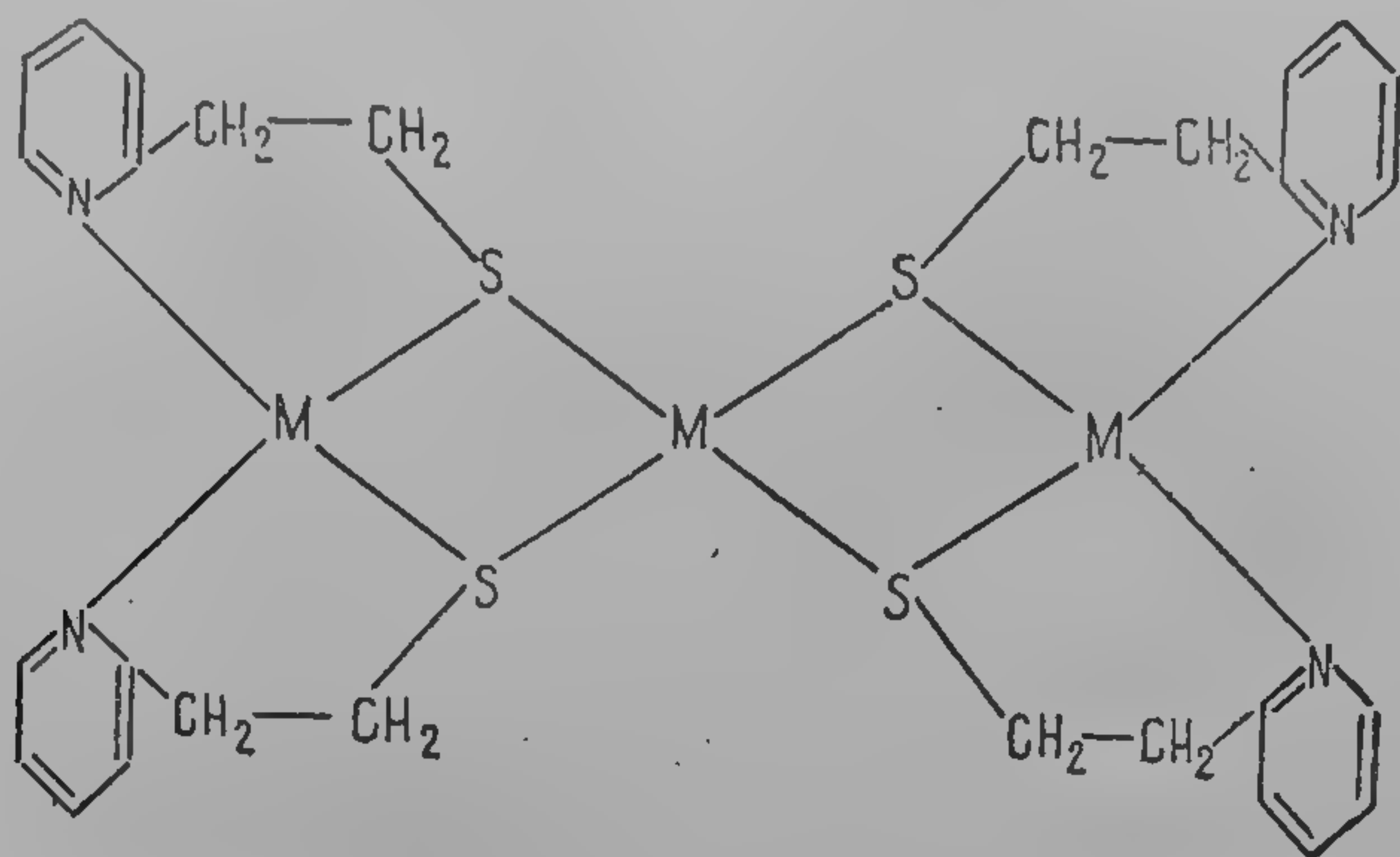
În funcție de condiții, 2(2-mercaptoetil)piridina formează cu săruri de $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Pd}(\text{II})$ și $\text{Pt}(\text{II})$, trei tipuri diferite de combinații complexe. Astfel, în soluție puternic amoniacală se formează combinații care corespund formulei generale ML_2 ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$), în soluție neutră folosind săruri ale acestor metale cu anioni care au tendință de coordinare mai redusă, ca azotat și perclorat, se formează combinații cu compoziția $\text{M}_3\text{L}_4\text{X}_2$, iar în soluții neutre, folosind clorurile metalelor indicate, combinațiile care corespund formulei generale $\text{M}_2\text{L}_2\text{Cl}_2$.

Combinațiile cu formula generală ML_2 sînt diamagnetice, ceea ce indică o structură plan-pătrată, iar posibilitatea lor de a reacționa cu sărurile metalice — comportare analogă combinațiilor cu β -mercaptoetilamină — indică o configurație cis.

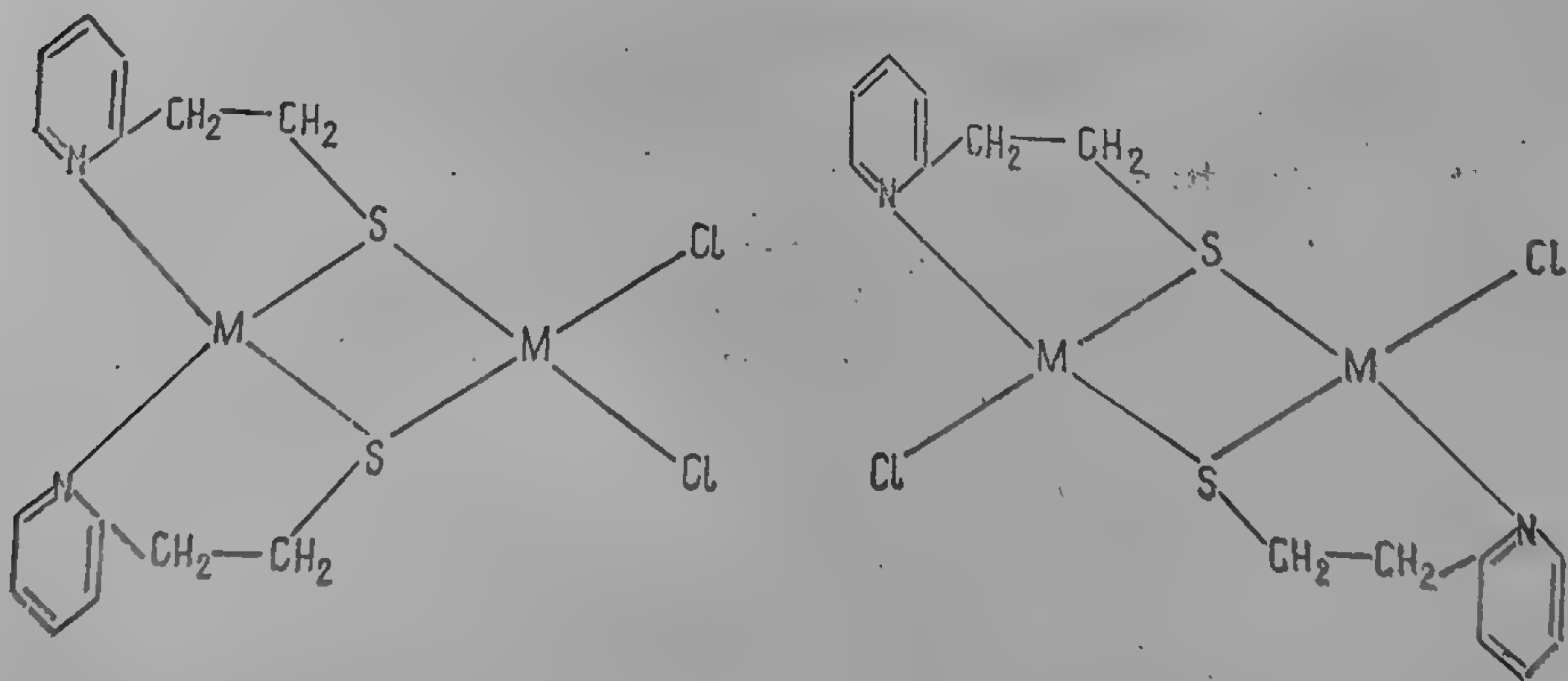
Combinațiile corespunzînd formulei $\text{M}_3\text{L}_4\text{X}_2$ se pot obține fie prin reacția azotatului sau percloratului respectiv cu ligandul — sinteză directă — fie

prin reacția combinației ML_2 cu sarea simplă respectivă. Pe această cale au fost obținute combinațiile de tipul $Ni_3L_4(ClO_4)_2$ ca și combinația mixtă $NiPd_2L_4(ClO_4)_2$.

Proprietățile acestor combinații cum sînt compoziția, conductibilitatea, susceptibilitatea magnetică, reacțiile de obținere, arată că sînt analoge combinațiilor cu β -mercaptoetilamina corespunzătoare, adică sînt combinații trinucleare cu punți sulf de forma:

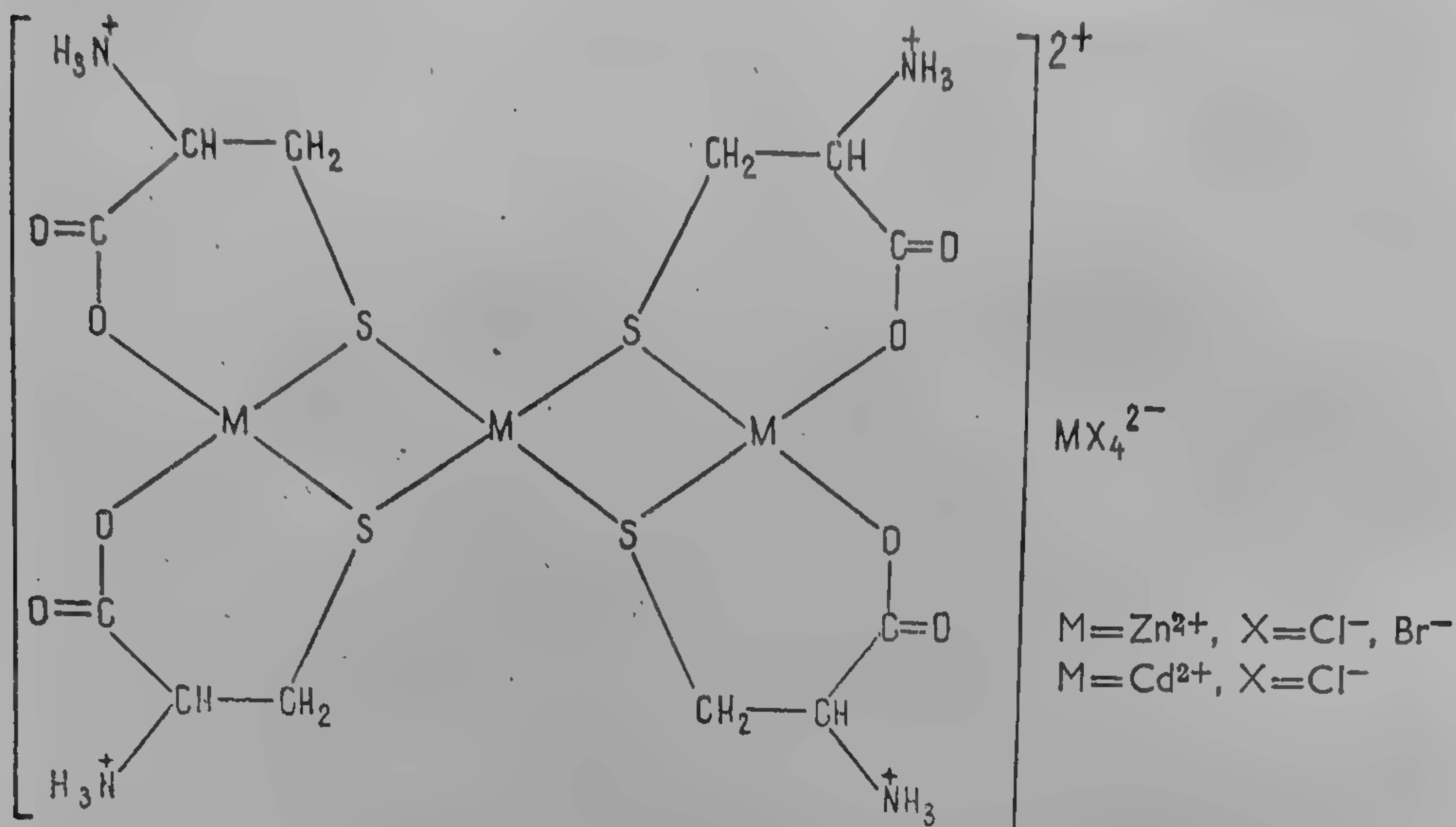


Folosirea halogenurilor în sinteza acestor combinații conduce la izolarea unor produși în care raportul metal:ligand este 1:1 de forma generală $M_2L_2Cl_2$. Deși pentru aceste combinații sînt posibile diferite structuri, reacțiile de alchilare arată că ambii atomi de sulf sînt în punte. Cu toate acestea nu se poate distinge între cele două structuri posibile, indicate mai jos:



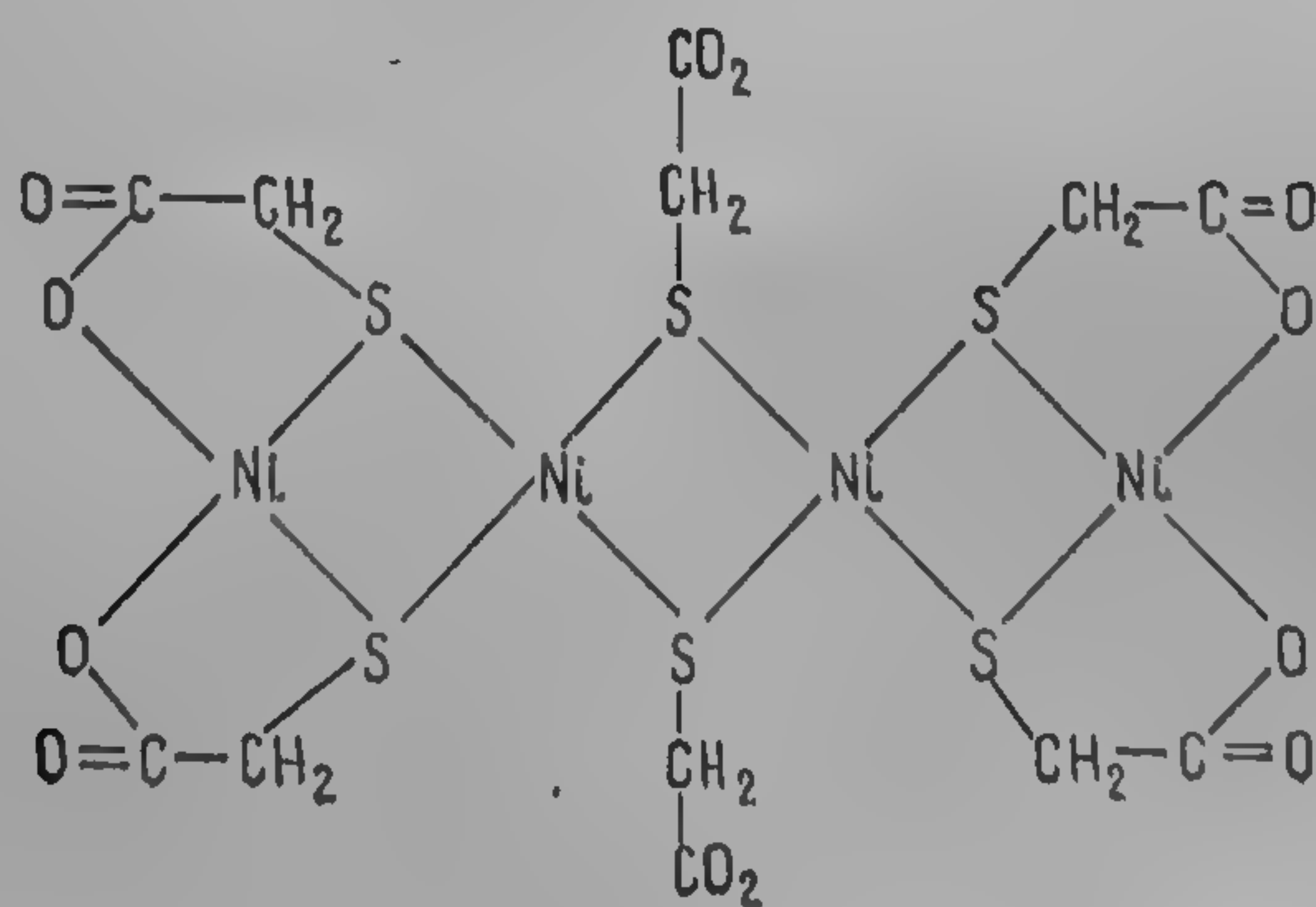
Shindo și Brown [10] au obținut altă serie de combinații trinucleare cu punți sulf, analoge celor indicate mai sus, în care ligandul bidentat este cisteina.

Pe baza spectrelor IR și a comportării lor generale, structura cea mai probabilă a combinațiilor astfel obținute cu formula generală $[M_3I_4]MX_4$ pare a fi:



Studiile efectuate asupra sistemelor nichel-acid mercaptoacetic și zinc-acid-mercaptoacetic [11] au condus la concluzia că pe lângă combinația monomeră $[M(SCH_2CO_2)_2]^{2-}$ se formează și o serie de specii polinucleare cu punți sulf.

Rezultatele obținute de Leussing și colaboratori arată că în sistemul nichel-acid mercapto-acetic dintre speciile polinucleare, cu formula generală $Ni[Ni(RS)_2]_n^{2-2n}$ cea mai importantă în soluție apoasă pare a fi $[Ni_4(SCH_2CO_2)_6]^{4-}$ cu structura:

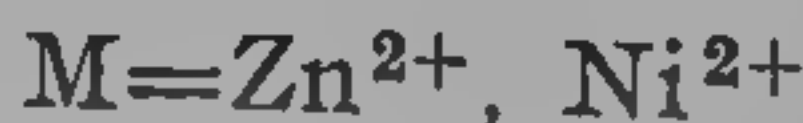
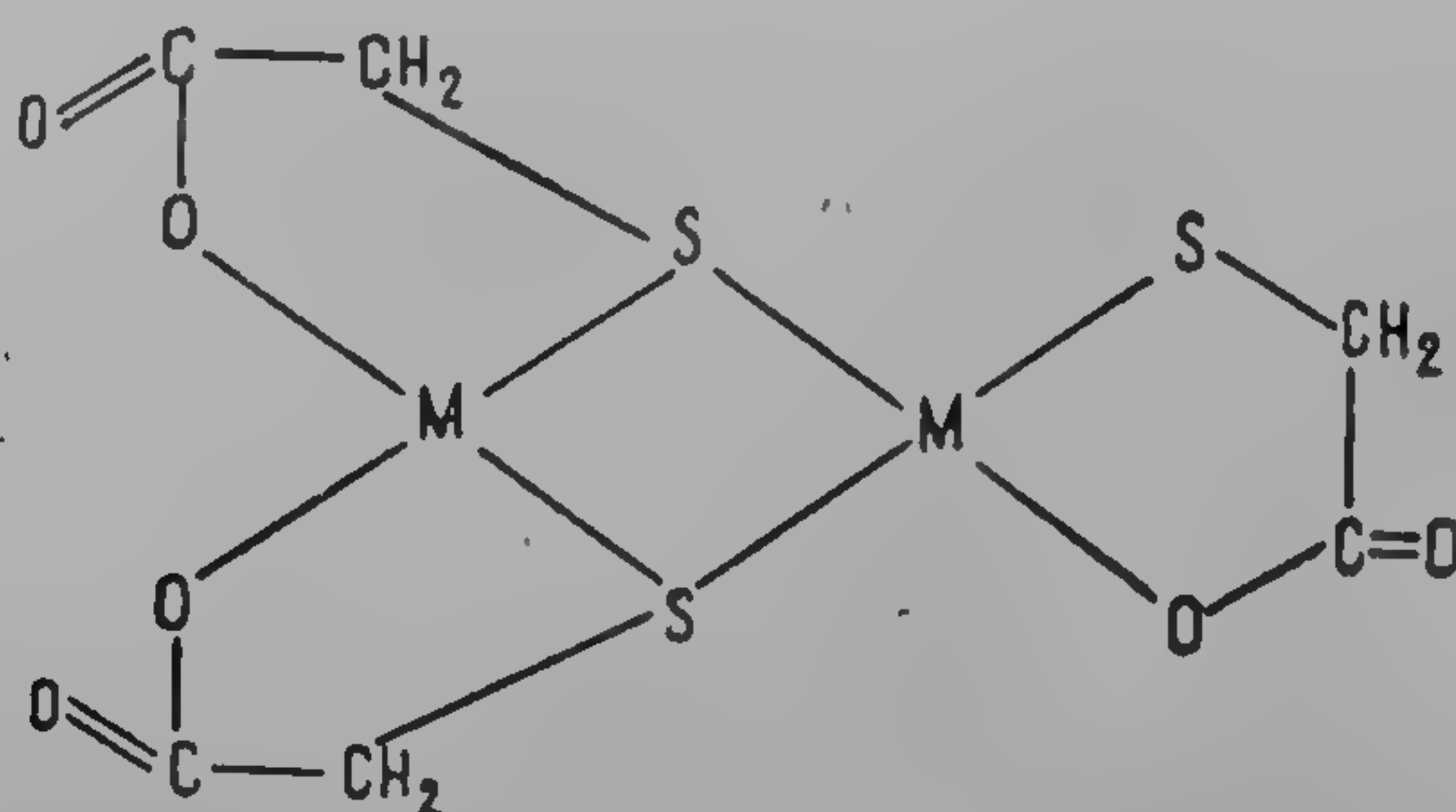


Reexaminând aceste echilibre, Perrin și Sayce [12] au pus în evidență în sistemul Zn^{2+} -acid mercapto-acetic, următoarele specii importante: ZnL , ZnL_2^{2-} , ZnL_3^{4-} , $\text{Zn}_2\text{L}_3^{2-}$ și $\text{Zn}_3\text{L}_4^{2-}$, pentru care din datele obținute, au fost calculate constantele de stabilitate.

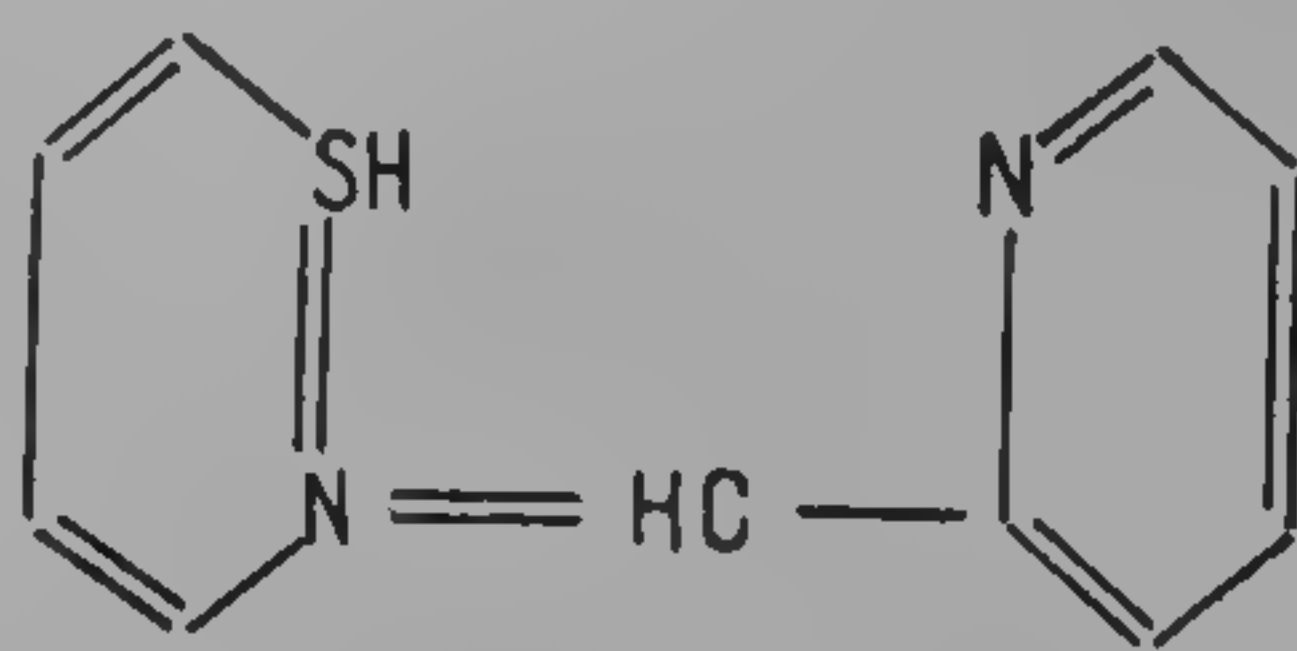
În sistemul Ni^{2+} -acid mercaptoacetic s-au pus în evidență următorii ioni complecși: NiL_2^{2-} , NiL_3^{4-} , $\text{Ni}_2\text{L}_3^{2-}$, $\text{Ni}_3\text{L}_4^{2-}$ și $\text{Ni}_4\text{L}_6^{4-}$.

Rezultatele astfel obținute, concordante de altfel cu cele obținute anterior de Leussing, arată că speciile NiL_2^{2-} și $\text{Ni}_4\text{L}_6^{4-}$ sînt predominante, în timp ce specia $\text{Ni}_3\text{L}_4^{2-}$ se găsește în cantități mici.

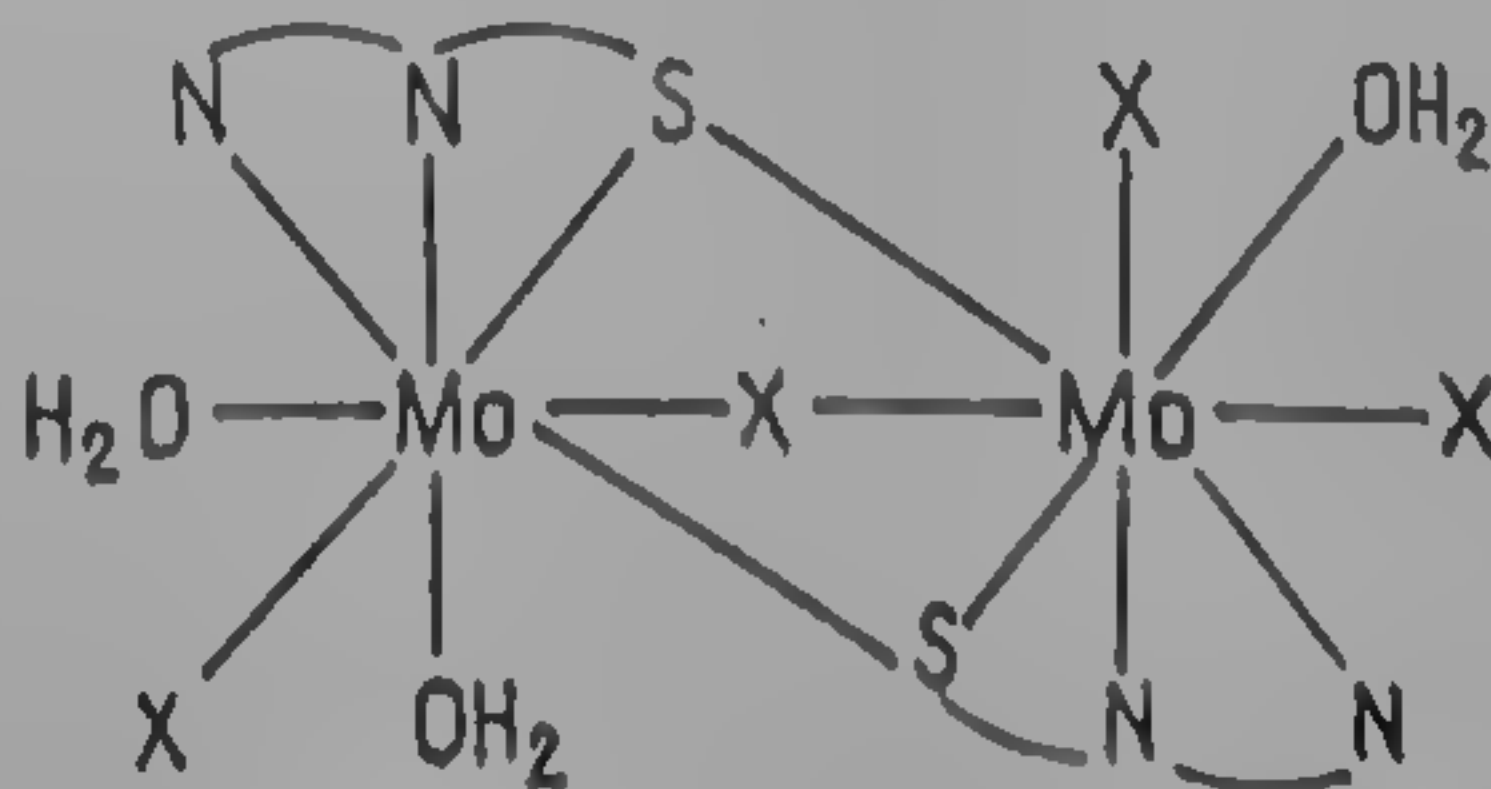
Pentru speciile $\text{M}_2\text{L}_3^{2-}$ structura, probabilă poate fi reprezentată ca:



Structura celorlalte specii fiind asemănătoare celor indicate mai sus. N-2-Mercaptofenilen-2'-piridilmetilenimina



funcționează ca un ligand tridentat și formează cu molibdenul (III) combinații complexe binucleare, în care ionul metalic central are numărul de coordinație opt, după cum se arată în reprezentarea schematică de mai jos ($\text{X} = \text{Cl}^-$ și Br^-).



Molibdenul trivalent formează combinații asemănătoare și cu alți tioli.

3. COMBINAȚII COMPLEXE POLINUCLEARE CU LEGĂTURI METAL-METAL

În ultima vreme s-a stabilit într-un număr mare și foarte variat de combinații complexe, existența unei legături metal-metal.

În funcții de tipul legăturii metal-metal, aceste combinații complexe polinucleare pot fi clasificate în următoarele categorii:

1. Combinații polinucleare, cu una sau mai multe legături covalente între
— atomi metalici cu aceeași configurație electronică,
— atomi metalici cu configurație electronică diferită.
2. Combinații polinucleare cu legături metal-metal de tip donor.

Pe baza acestei clasificări, în cele ce urmează vor fi descrise câteva dintre cele mai reprezentative tipuri de combinații polinucleare cu legături metal-metal (nu vor fi considerate combinațiile în care această legătură se stabilește între atomi metalici cu aceeași configurație electronică ai elementelor din grupele principale).

a. COMBINAȚII COMPLEXE CU LEGĂTURI METAL-METAL COVALENTE

Dintre tipurile de combinații complexe cu legături metal-metal, indicate mai sus, cele mai numeroase sînt acelea în care se realizează o legătură covalentă.

Existența unei legături covalente între metale tranziționale a fost stabilită prin determinările cristalografice cu raze X, efectuate asupra dimerilor pentacarbonilului de mangan și al tricarbonil- π -ciclopentadienil-Mo. Formarea dimerilor acestor combinații se bazează numai pe legături metal-metal. Pe baza acestor rezultate s-a putut prevedea o legătură covalentă metal-metal pentru un număr mult mai mare de elemente.

Acest lucru pare justificat de faptul că un metal capabil de a forma compuși organo-metalici prin legătură σ , este de asemenea capabil de a forma legături covalente cu alte metale.

În general, formarea legăturilor metal-metal stabile depinde de natura liganzilor coordinați la ionul metalic central, de configurația electronică a acestui ion și de starea lui de oxidare.

Chatt constată că un factor care poate contribui la realizarea unei legături σ stabile cu radicali de hidrocarburi ca și la formarea unei legături metal-metal stabile, este prezența liganzilor care creează un câmp puternic.

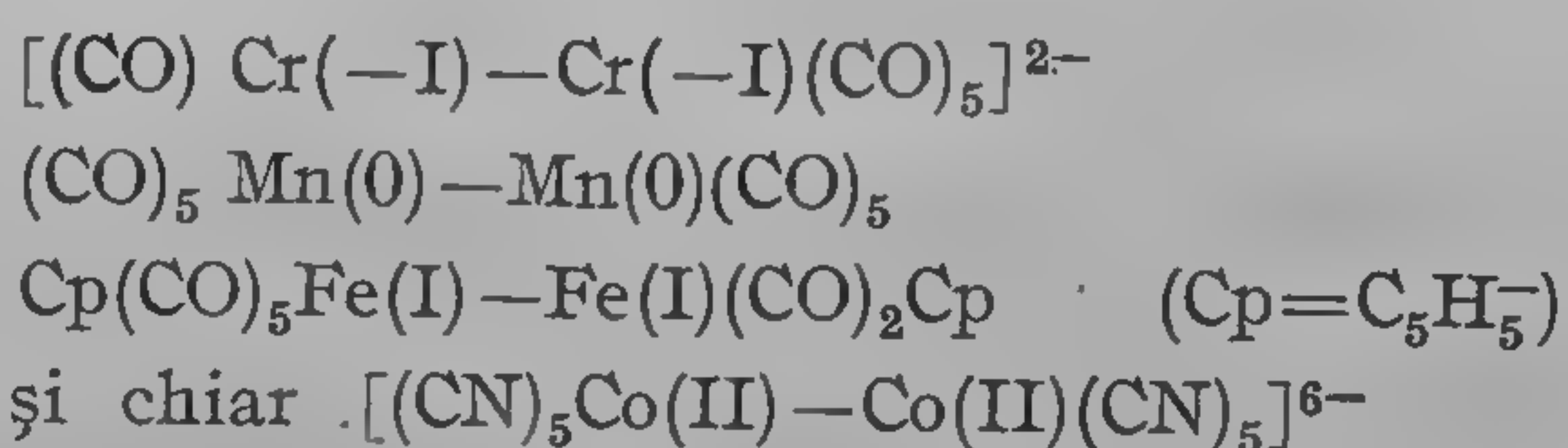
În astfel de sisteme, metalul capătă unele din proprietățile unui element metaloidic în ceea ce privește capacitatea lui de a se lega covalent, devenind astfel capabil de a forma legături stabile metal-metal.

După cum s-a menționat, legături metal-metal se pot stabili între atomi metalici identici sau diferiți. În ultimul caz, atomii metalici diferiți pot fi un element dintr-o grupă principală și un metal tranzițional sau două metale tranziționale diferite.

Combinații în care există legături covalente între atomi metalici identici sînt cunoscute de multă vreme. Cele mai frecvente sînt acelea ale elementelor post-tranziționale ca halogenurile de mercur și combinațiile în care se stabilesc legături între elementele grupei a IV-a B, de exemplu, $\text{Ph}_3\text{Pb}-\text{PbPh}_3$. Formarea acestor combinații pare să nu fie limitată de starea de oxidare a atomului metalic. Astfel sînt bine cunoscute combinații în care elementele se găsesc în starea de oxidare zero de exemplu, Au_2 , legătură $s-s$, în starea de oxidare I, de exemplu, Hg_2Cl_2 , legături $sp-sp$, în starea de oxidare III, de exemplu $\text{Ph}_3\text{Pb}-\text{PbPh}_3$, legături sp^3-sp^3 . S-a constatat, în general, că cele mai stabile legături metal-metal s/p se stabilesc între metalele cu electronegativitate mare.

Astfel sînt cunoscute combinații ca Hg_2Cl_2 , dar combinațiile analoge ale zincului și cadmiului sînt nestabile. De asemenea s-a stabilit că aurul formează legături mai puternice decît cuprul sau argintul.

Spre deosebire de tipurile de legături metal-metal, menționate mai sus, legăturile la care participă orbitalele d , ca, de exemplu, în $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, apar în mod frecvent în combinațiile în care metalul are o stare de oxidare joasă sau negativă. Acest lucru poate fi ilustrat de următoarea serie izoelectronică a^7-d^7 de combinații complexe polinucleare:



din care se vede că starea de oxidare cea mai înaltă este II. Combinații complexe de acest tip, în care starea de oxidare a metalului să fie III, sînt foarte rare.

De asemenea, pentru configurația d^9 se constată că tendința de formare a dimerilor crește cînd se trece de-a lungul seriei $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^+ \rightarrow \text{Co}^0 \rightarrow \text{Fe}^{-1}$. Cu excepția derivaților de la acizii carboxilici, cuprul bivalent manifestă o tendință mică pentru formarea legăturilor metal-metal. Combinația $\text{K}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]$ conținînd nichel monovalent este diamagnetică, datorită probabil formării unei legături Ni-Ni. Singurele combinații cunoscute, ale cobaltului (0) și fierului ($-\text{I}$), anume $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ și $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ sînt dimeri, diamagnetici.

Se cunosc, de asemenea, combinații polinucleare cu legături metal-metal, între două metale diferite, în care unul folosește o legătură sp , iar celălalt o legătură d , sau ambele folosesc pentru legătură orbitale d .

b. COMBINAȚII COMPLEXE CU LEGĂTURI COVALENTE METAL-METAL ÎNTRE ATOMI DIFERIȚI

În ultimii 25 ani au fost obținute numeroase combinații, care pot fi acum formulate cu suficientă siguranță pe baza formării unei legături covalente metal-metal între metalele grupelor principale și metalele

tranziționale. Observațiile referitoare la stabilitatea și reacțiile unor asemenea combinații, uneori destul de surprinzătoare, sînt deosebit de importante, deoarece rolul combinațiilor cu legături metal-metal în procesele catalitice devine tot mai evident.

Majoritatea acestor combinații conțin un metal din grupa a IV-a principală. Cu toate acestea au fost semnalate deși relativ puține ca număr, combinații conținînd pe lîngă un metal tranzițional, metale din grupa a III-a principală. Combinații în care să stabilește o legătură între un metal tranzițional și un element din grupa a V-a principală sînt acelea care conțin legătura Bi-Re.

Sînt cunoscute de asemenea combinații în care legătura metal-metal se stabilește între două metale tranziționale diferite.

Cu puține excepții-combinații complexe polinucleare cu legături metal-metal stabile se formează numai în sistemele în care metalul tranzițional coordonează în același timp, liganzi care pot forma legături π ca monoxidul de carbon (CO) sau fosfine terțiare.

În cele ce urmează vor fi descrise cîteva combinații reprezentative, aparținînd tipurilor indicate mai sus.

Combinații complexe conținînd legături metal
tranzițional-metal din grupa a patra principală

Se cunosc un număr relativ mare de combinații în care un metal tranzițional este legat covalent la unul din elementele siliciu, germaniu, staniu sau plumb.

Primele combinații conținînd o astfel de legătură au fost semnalate de Hein și colaboratori [13] care au obținut o serie de combinații de tipul $[R_2PbFe(CO)_4]_2$, unde R este un lanț alifatic deschis și $(R_3Pb)_2Fe(CO)_4$, unde R este fenil sau ciclohexil.

Alți compuși carbonilici cu metale diferite, conținînd un metal din grupa a IV-a și un metal tranzițional sînt aceia de tipul $R_2Sn[Co(CO)_4]_2$ (unde R este un alchil) [14], $(C_6H_5)_3PbCo(CO)_4$ [15] și $C_5H_5Fe(CO)_2Si(CH_3)_3$ [16].

Combinațiile de staniu de tipul $[R_2SnFe(CO)_4]_2$ (R=alchil) analoge celor de plumb menționate mai sus au fost obținute recent prin reacția între pentacarbonilul de fier și compuși tetraorgano-staniu.

Glockling și Hooton [17] descriu o serie de combinații conținînd legătura metal tranzițional-germaniu, cu formula generală $PhGe-M(PR_3)_n$. Pentru cupru și argint ca metal central, se obțin combinații de forma $Ph_3Ge-M(PPh_3)_3$, în timp ce aurul formează numai combinații de tipul $Ph_3Ge-AuPR_3$.

Cercetările efectuate asupra acestei serii de combinații au urmărit să stabilească efectul liganzilor asupra stabilității lor. Pe baza rezultatelor obținute, combinația $Ph_3Ge-AuPPh_3$ apare ca fiind mult mai stabilă din punct de vedere termic și mai puțin reactivă față de aer și apă decît combinația corespunzătoare cu trimetil-fosfina $Ph_3Ge-AuPMe_3$. Combinația cu trifenil-fosfină fiind mult mai simetrică, diferența observată în stabi-

litățile celor două combinații, poate fi explicată în parte prin stabilizarea de rețea.

O contribuție însemnată are probabil și legătura π , mult mai eficientă în combinația cu trifenil-fosfină, ceea ce conduce la o deplasare mai mare de sarcină negativă de la aur la ciclurile aromatice.

Combinațiile de cupru și argint, care se obțin numai cu trei molecule de fosfină $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{M}-\text{GePh}_3$, sînt mult mai puțin stabile.

Cross și Glockling [18] descriu obținerea unor combinații, care conțin legătura $\text{Ge}-\text{Pt}$, de forma generală $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{GePh}_3)_2$. În scopul obținerii de informații asupra stabilității și reactivității legăturilor metal-metal, autorii examinează o serie de reacții ale acestor combinații.

Combinații complexe polinucleare conținînd legături metal-metal între trei atomi metalici pot fi obținute prin reacții de inserție în legăturile metal-metal. Astfel pentru halogenurile de staniu bivalent [19] s-a stabilit proprietatea de a suferi ușor inserția în legăturile metal-metal, ale unor compuși carbonilici, ca: $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Co}(\text{CO})_3]_2$, $[\pi-\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$, $[\pi-\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$, pentru a forma combinații cu legături $\text{M}-\text{Sn}-\text{M}$, de forma $[(\text{CO})_4\text{Co}-\text{SnCl}_2-\text{Co}(\text{CO})_4]$ etc. Iodura de germaniu reacționează în același mod cu octacarbonil dicobalt $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Exemple de inserție în legături metal-metal de același tip sînt cunoscute și pentru mercur.

Asemănarea observată din punctul de vedere considerat, în comportarea mercurului, halogenurilor de staniu bivalent și a iodurii de germaniu bivalent, se bazează pe proprietatea comună a elementelor respective de a-și mări covalența cu două unități și de a forma legături covalente puternice cu metalele tranziționale.

Din cele indicate mai sus se ajunge la concluzia că în majoritatea combinațiilor de acest tip la ionul metalic tranzițional sînt coordinați în același timp liganzi cu capacitate mare de a forma legături π ca monoxidul de carbon sau fosfinele terțiare.

Combinații complexe conținînd legături
metal tranzițional-metal
din grupa a treia principală

În general, numărul combinațiilor în care un metal tranzițional este legat covalent la un element din grupa a III-a principală, este relativ mic. Printre acestea pot fi menționate combinațiile: $\text{In}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$, $\text{Tl}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$ și $\text{Tl}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ obținute de Hieber [20]. Mult mai recent, folosind alte metode de preparare, Patmore și Graham [21] reușesc să obțină altă serie de combinații, conținînd legături $\text{Ga}-\text{Co}$, $\text{In}-\text{Co}$ și $\text{Tl}-\text{Co}$.

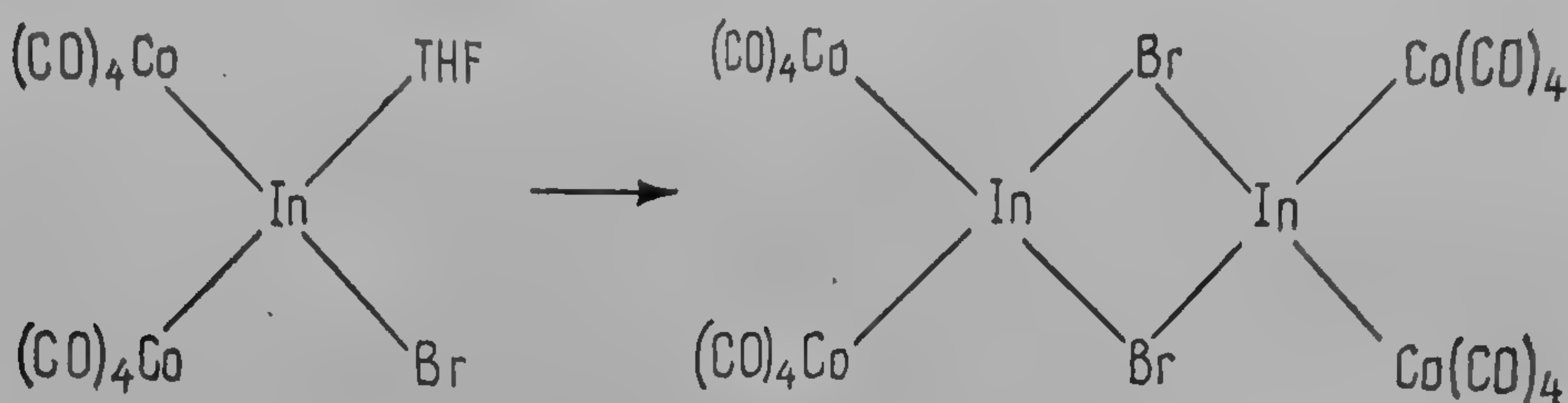
Reacții de inserție, analoge celor observate pentru halogenurile de staniu și iodura de germaniu, procură o cale foarte prețioasă pentru obținerea de combinații polinucleare cu legături metal-metal, conținînd elemente din grupa a III-a principală.

Halogenurile de indiu monovalent par a corespunde condițiilor necesare pentru realizarea unei asemenea reacții.

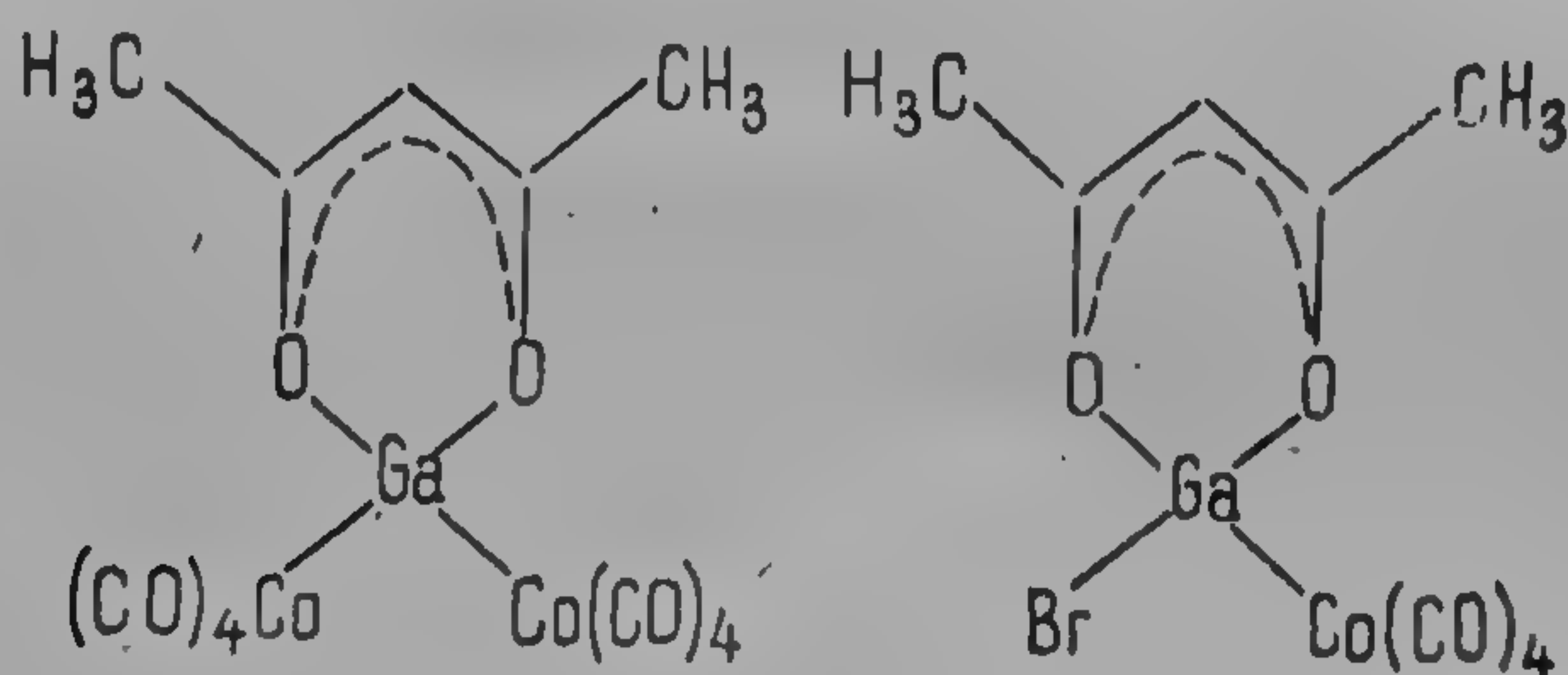
Astfel, autorii menționați mai sus stabilesc că bromura de indiu (InBr) reacționează ușor în THF cu carbonilul de cobalt, conform reacției:



Combinația astfel obținută pierde ușor în aer THF, pentru a da compusul dimer, cu structura probabilă:



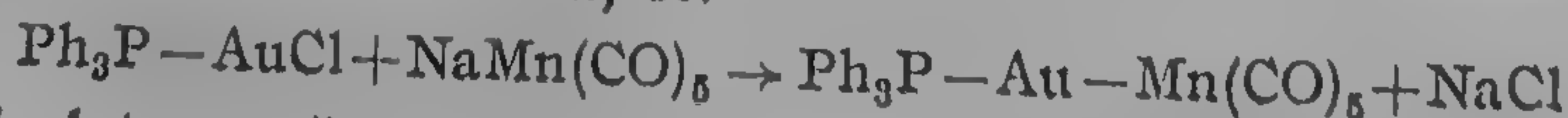
Combinații analoge s-au obținut și pentru galiu, anume $\text{XGa}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2 \cdot \text{THF}$. Alte combinații conținând legături de același tip sînt acelea obținute cu halogenurile de galiu bivalent GaX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) de forma $\text{X}_2\text{Ga}-\text{Co}(\text{CO})_4$, ca și derivați acetilacetonați, cum sînt $(\text{acac})\text{Ga}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ sau $(\text{acac})\text{Ga}[\text{Co}(\text{CO})_4]\text{Br}$, care corespund structurilor indicate mai jos:



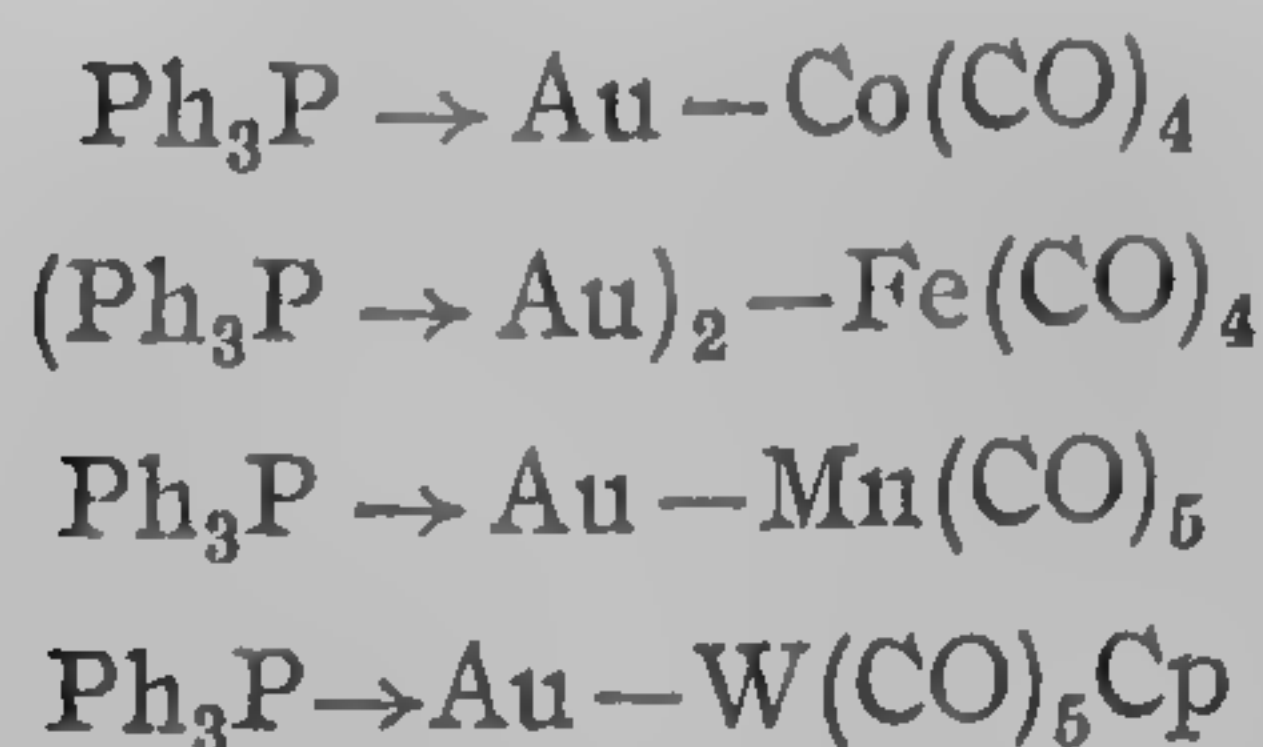
Combinații complexe cu legături metal-metal între metale tranziționale diferite

Combinații complexe cu legături aur-metal tranzițional. Din categoria combinațiilor în care legătura metal-metal se stabilește între metale cu configurații electronice diferite, fac parte și acelea în care unul din metale este aurul.

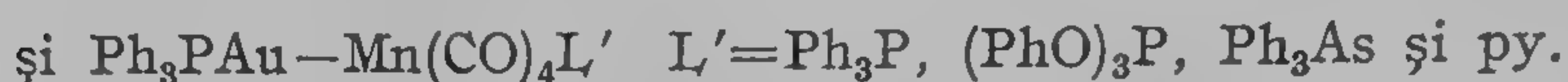
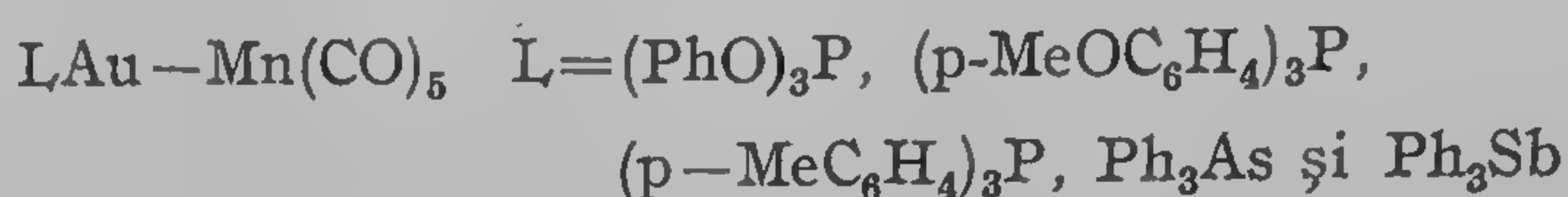
Astfel prin reacția între sarea de sodiu a anionului unui metal carbonil și $\text{Ph}_3\text{P}-\text{AuCl}$, conform ecuației:



au fost izolate următoarele combinații [22]:



Kasenally și colaboratorii [23] descriu alte două serii de combinații complexe polinucleare conținând legătura Au—Mn, care aparțin următoarelor tipuri generale



Cercetările întreprinse de autorii menționați mai sus au urmărit modificările în frecvența de vibrație a grupării carbonil, în funcție de natura ligandului folosit, și în felul acesta au încercat să stabilească, dacă schimbările în capacitatea de legare π a ligandului afectează stabilitatea legăturii Au-Mn.

Pentru combinațiile de tipul $\text{LAu} - \text{Mn}(\text{CO})_5$ în care L este Ph_3P , Ph_3As ., $(\text{PhO})_3\text{P}$, s-a stabilit că media celor două frecvențe de valență C—O este aproape constantă ($2015 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$) în timp ce pentru combinația în care L este Ph_3Sb această medie este 1979 cm^{-1} . Această scădere în frecvență este interpretată în sensul că datorită legăturii π mai slabe $\text{Ph}_3\text{Sb} \leftarrow \pi \text{ Au}$, ligandul SbPh_3 , lasă atomul de aur cu sarcină negativă mai mare decât în alte cazuri. La rîndul lui, acest lucru permite atomului de mangan să formeze cu grupările CO, legături π mai puternice, ceea ce conduce la scăderea ordinului legăturii C—O și în consecință la scăderea frecvenței vibrației de valență C—O.

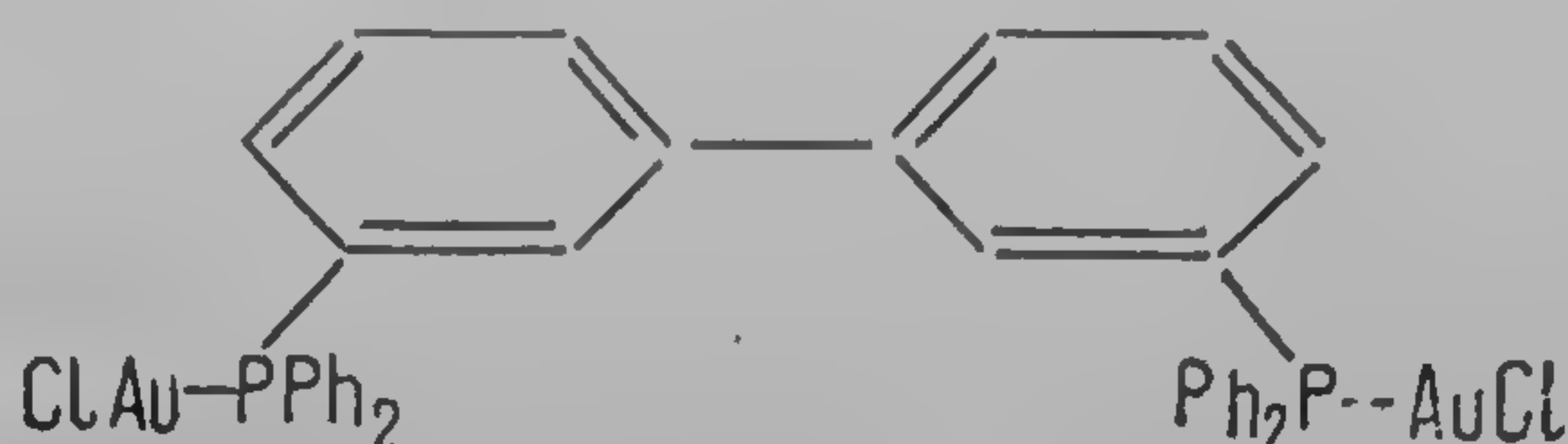
Pentru combinațiile de tipul $\text{Ph}_3\text{PAu} - \text{Mn}(\text{CO})_4\text{L}$, modificările observate în frecvența vibrației de valență C—O sînt corelate cu capacitatea π acceptoare a ligandului L. Rezultatele acestor cercetări conduc la concluzia că, frecvența vibrației de valență C—O este, în general, puțin sensibilă la natura ligandului coordonat la atomul de aur sau mangan.

Această constatare poate fi interpretată în sensul că afară de cazul în care ligandul conferă celor doi atomi metalici o anumită electronegativitate, destul de constantă, combinațiile complexe sînt nestabile.

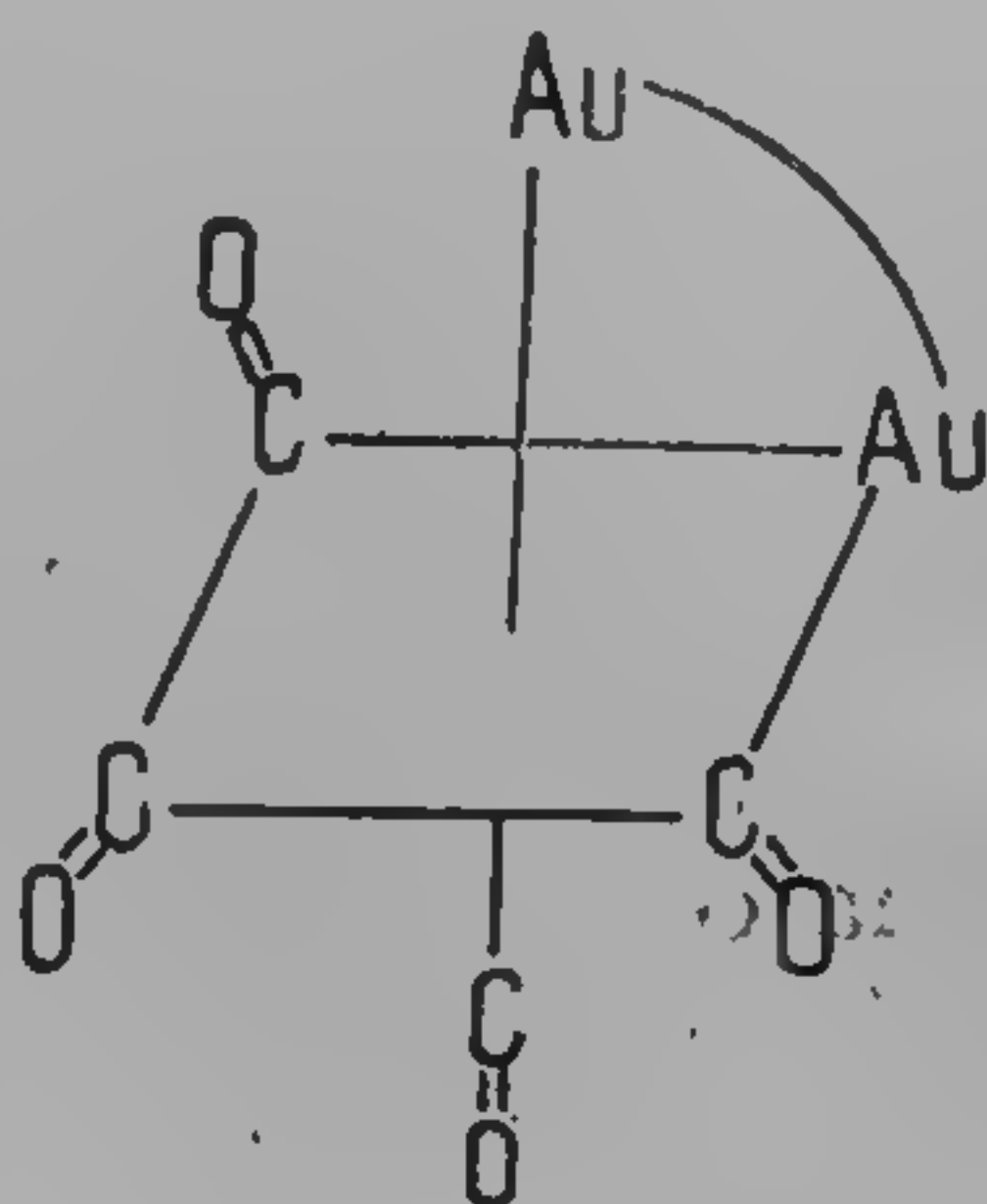
Combinația, *cis*- $[\text{Fe}(\text{Au} - \text{PPh}_3)_2(\text{CO})_4]$ recent obținută, indică posibilitatea coordinării a doi atomi de aur la același ion metalic. Configurația *cis* a acestei combinații a fost stabilită pe baza asemănării frecvențelor de deformare ale grupărilor carbonil, cu acelea observate pentru combinația *cis*- $[\text{FeI}_2(\text{CO})_4]$.

Chiswell și Venanzi [24] semnalează obținerea unei combinații complexe octaedrice, de aceeași formă generală ca cea indicată mai sus, dar conținând un ligand de aur bidentat.

Modelele moleculare arată că după pierderea atomilor de clor, cei doi atomi de aur ai ligandului de chelare indicat mai jos, sînt situați în mod ideal pentru a ocupa pozițiile cis într-o combinație complexă octaedrică, cu condiția ca legăturile fosfor-aur-metal să fie coliniare.



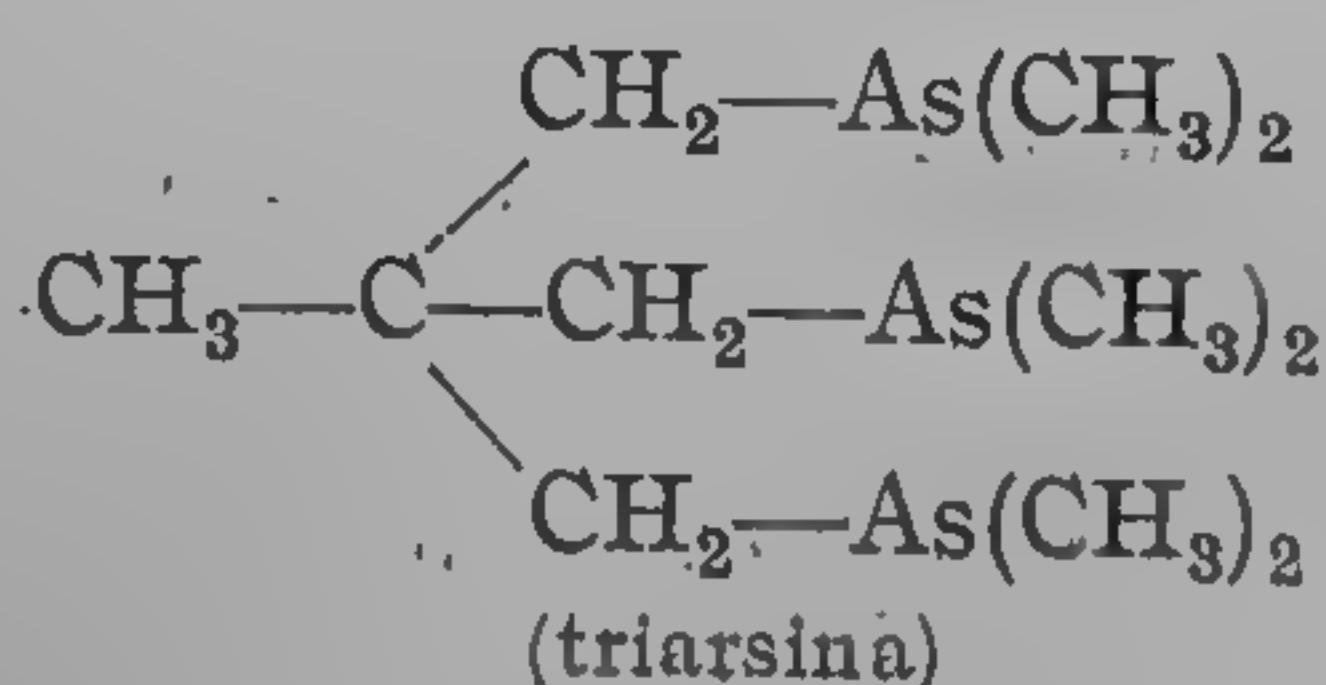
Produsul reacției acestui ligand de chelare cu $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ este combinația, reprezentată schematic mai jos:



Frecvențele vibrațiilor de valență ale grupării carbonil observate în spectrul IR al acestei combinații sînt foarte asemănătoare cu acelea observate pentru combinația $[\text{Fe}(\text{Au}-\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_4]$, ceea ce indică o poziție cis a atomilor de aur în această ultimă combinație.

Kasenally și colaboratorii [23] extind metoda folosită pentru obținerea combinațiilor cu legături aur-metal tranzițional și la obținerea unor combinații cu legături cupru-mangan, respectiv argint-mangan.

În acest scop, autorii menționați mai sus folosesc combinațiile complexe pe care le formează halogenurile de cupru, argint și aur monovalent cu ligandul tridentat:



Combinația de cupru, triarsină — CuBr , un monomer neelectrolit, care conține cuprul monovalent, într-o înconjurare tetraedrică, reacționează în THF, cu un echivalent de sare de sodiu a penta-carbonilului de mangan (-I) conform reacției:

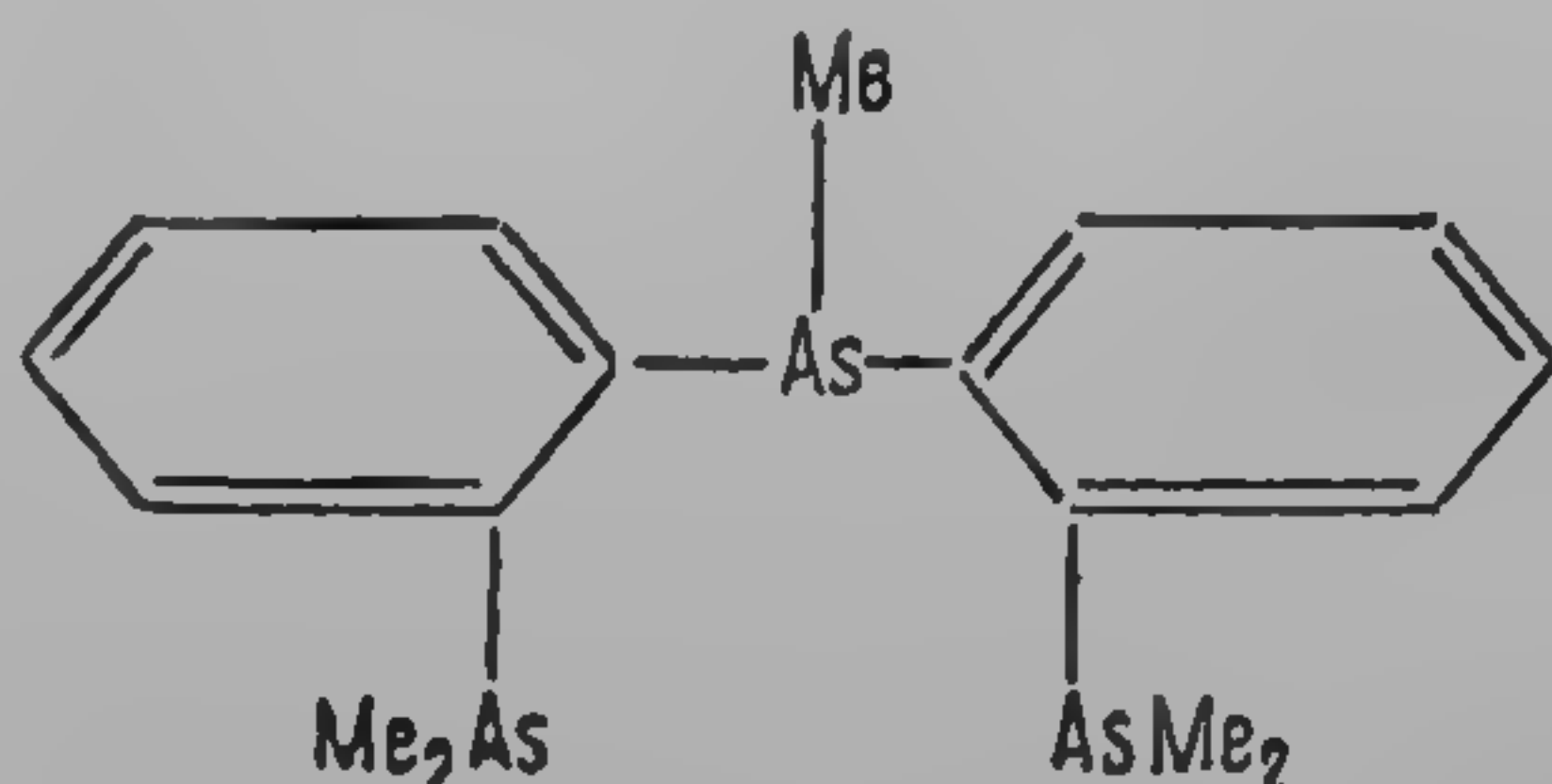


Combinația astfel obținută este diamagnetică și stabilă la aer.

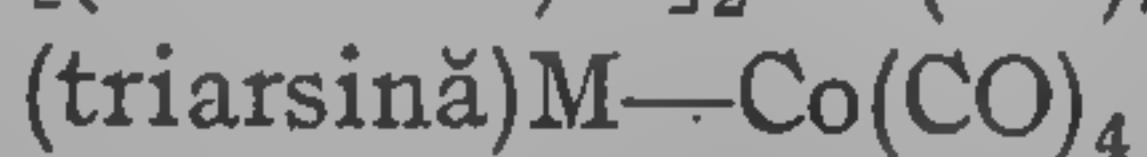
Reacția combinației triarsină—AgBr, cu NaMn(CO)_5 , indică formarea unei combinații asemănătoare cu cea de cupru, menționată mai sus, care conține o legătură Ag—Mn, dar aceasta este prea puțin stabilă pentru a putea fi caracterizată.

Cu clorura de aur, triarsina formează combinația triarsină— $(\text{AuCl})_3$ în care atomii de arsen se coordonează în mod independent la atomii de aur. Reacționând cu sarea de Na a pentacarbonilului de Mn(-I), această combinație conduce la produsul așteptat, și anume triarsina- $[\text{Au-Mn(CO)}_5]_3$.

În scopul de a stabiliza legăturile argint-metal tranzițional, Kasenally și colaboratorii [23] au folosit liganzi în care substituenții metil sînt înlocuiți prin grupări fenil, ca în ligandul tridentat bi-(*o*-dimetilarsinofenil) metilarsina:



Folosind metoda indicată mai sus, autorii menționați au reușit să obțină următoarele combinații polinucleare:



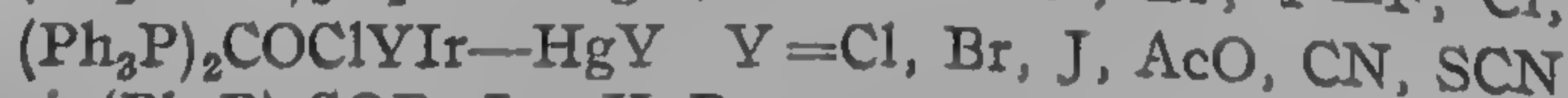
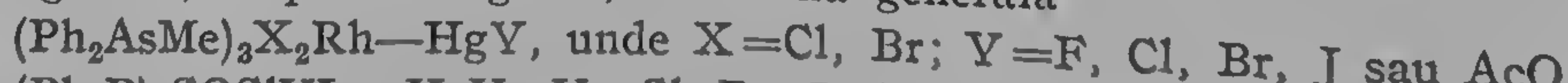
(M=Cu și Ag)

Folosind reacția între NaM(CO)_5 și M' (CO)_6 , Anders și Graham au obținut foarte recent [25] șase anioni noi de forma $[(\text{OC})_5\text{M—M' (CO)}_5]^-$ (M=Mn, Re; M'=Cr, Mo, W) care au fost izolați sub forma sărurilor lor de tetraetilamoniu. Aceste combinații sînt izoelectronice și izostructurale cu $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$.

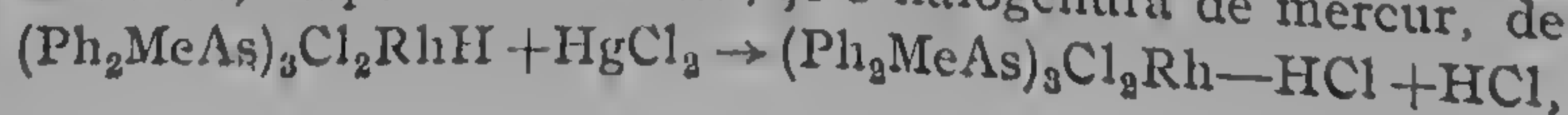
În spectrele lor IR se observă numai frecvențe ale vibrației de valență carbonil terminale și nici una în punte.

Din cele indicate mai sus referitor la combinațiile complexe polinucleare cu legături metal-metal se desprinde ideea că o alegere judicioasă a liganzilor coordinați la un atom metalic dat, care să confere acestuia electronegativitatea efectivă convenabilă ar putea permite prepararea unei varietăți mari de astfel de compuși.

Combinații complexe cu legături mercur-metal tranzițional. Nyholm și Vrieze [26] au preparat o serie de combinații polinucleare, conținând legături Hg—Rh, respectiv Hg—Ir, de forma generală



Aceste combinații au fost obținute folosind reacția între un derivat monohidru de rodiu, respectiv de iridiu, și o halogenură de mercur, de forma:



respectiv:



Prin această metodă, ultima combinație a fost obținută cu un randament scăzut (30%). Cu randament cantitativ însă aceasta poate fi obținută prin reacția de adiție oxidativă:



Este interesant de menționat faptul că spre deosebire de combinația iridiului(I) d^8 $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{IrCl}$, care poate fi oxidată cu clorură mercurică, combinațiile analoge ale altor ioni d^8 situați în sistemul periodic în vecinătatea iridiului, anume Rh(I), Co(I), Os(0), Pt(II) sau Au(III) nu dau asemenea reacții.

Datele de greutate moleculară și conductibilitate au stabilit că toate combinațiile de forma generală $(\text{Ph}_2\text{AsMe})_3\text{X}_2\text{Rh}-\text{HgY}$ sînt monomere cu excepția cianurii și tiocianatului care sînt dimere. Datele spectrale arată că atomul de rodiu este trivalent și ocupă centrul unui octaedru.

Prin tratarea $\text{W}(\text{CO})_4\text{bipy}$ cu HgCl_2 care poate fi descrisă ca o reacție de eliminare „oxidativă” și care reprezintă al treilea tip de reacție pentru obținerea legăturilor metal-metal Ganorkar [27] obține combinația heptacoordinată $\text{W}(\text{CO})_3\text{bipy}(\text{HgCl})_2$ cu legături $\text{Hg}-\text{W}$.

Folosind o reacție de eliminare „oxidativă” asemănătoare, anume:



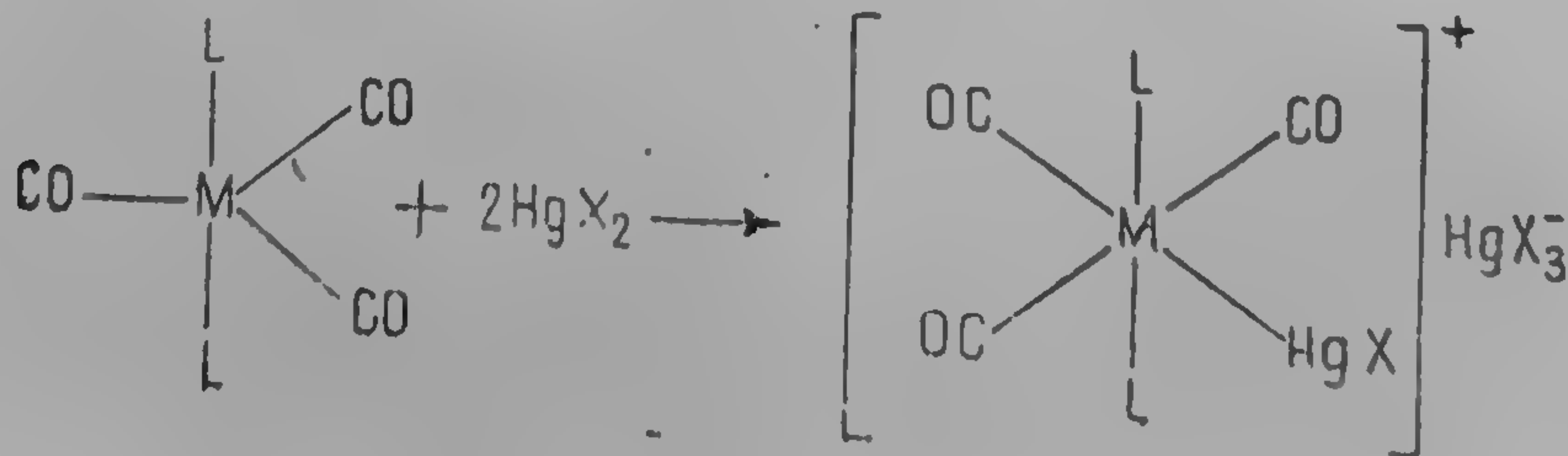
Lewis și Wild [28] prepară combinațiile duble de forma $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}$, HgX_2 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$), semnalate încă din 1928 de Hock și Stuhlmann.

Pe baza spectrelor IR, aceste combinații par să aparțină la o grupă generală de derivați ai carbonilului de fier, de forma generală $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}_2$, unde L a fost limitat la halogeni (de exemplu Cl, Br, J), amestecuri de halogeni (de exemplu, $\text{L}_2=\text{JBr}$) și gruparea $\text{Ph}_3\text{P}-\text{Au}$.

Asemănarea observată în spectrele IR ale combinațiilor $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgX})_2$, $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{Au}-\text{PPh}_3)_2$ și $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ în regiunea de absorbție metal-carbonil permite atribuirea unei structuri octaedrice, cu dispoziția cis a celor două grupe $-\text{HgX}$ în combinația $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgX})_2$.

În seria de combinații menționate mai sus, gruparea $-\text{HgX}$, asemănător grupării $\text{Ph}_3\text{P}-\text{Au}-$, poate fi considerată ca un pseudo-halogen.

Folosind reacția între combinațiile de ruteniu (0) și osmiu (0) de forma generală $\text{M}(\text{CO})_3\text{L}_2$ ($\text{L}=\text{PPh}_3$) și halogenuri de mercur:



Collman și Roper [29] obțin o serie de combinații polinucleare cu legături Ru-Hg și Os-Hg, de tip cationic, ale ruteniului și osmiului bivalent. Spectrele IR ale acestor combinații sînt asemănătoare cu acelea ale altor derivați tricarbonil cationici cu structură octaedrică.

c. COMBINAȚII COMPLEXE CU LEGĂTURI METAL-METAL DE TIP DONOR

Cercetările recente efectuate asupra chimiei combinațiilor complexe ale clorurii de staniu cu săruri ale platinei bivalente au condus la recunoașterea combinațiilor în care se formează o legătură covalentă de tip donor $\text{Sn} \rightarrow \text{Pt}$. Ionul complex $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$ constituie un exemplu de combinație în care este prezentă o astfel de legătură metal-metal. Aceasta nu constituie propriu-zis un tip nou de legătură, deoarece ligandul SnCl_3^- poate fi privit ca izoelectronic cu grupările analoge ale elementelor din grupa a V-a de tipul general R_3X .

Ca ligand, gruparea SnCl_3^- se caracterizează printr-o capacitate σ donoare slabă, dar printr-o contribuție importantă $d\pi - d\pi$ la legătura metal-staniu. Ținînd seama de corelația care există între efectul trans și proprietățile π acceptoare ale unui ligand, aprecierea efectului trans al grupării SnCl_3^- conduce la concluzia că aceasta este un acceptor π aproape tot atît de bun ca și gruparea cian.

Obținerea combinațiilor complexe conținînd ca ligand specia SnCl_3^- a prezentat în ultima vreme un interes considerabil, datorită faptului că multe sisteme complexe de acest tip se caracterizează printr-o activitate catalitică deosebită. Astfel, sistemul clorură de platină-clorură de staniu (II) este cunoscut drept catalizator de carbonilare și hidrogenare.

În scopul elucidării activității catalitice a combinațiilor complexe, conținînd ca ligand gruparea SnCl_3^- diverși cercetători au examinat îndeaproape chimia acestor combinații.

Au fost astfel obținute o serie de combinații conținînd acest ligand, iar ca ion central, ioni ai metalelor din a doua și a treia serie tranzițională cu configurație electronică d^6 și d^8 .

Este cunoscut de multă vreme că anumite halogenuri ale metalelor platinice sau halogeno-complecși ai acestor metale dau cînd sînt tratați cu clorură de staniu (II) în soluție apoasă sau în solvenți ca etanolul sau acetatul de etil, specii intens colorate.

Deși Meyer și Ayres [30] consideră că speciile predominante în sistemul Pt-SnCl_2 în mediu de acid clorhidric sînt cationice $[\text{PtSn}_4\text{Cl}_4]^{4+}$ prin măsurători electroforetice, Shukla [31] demonstrează că în soluție de acid clorhidric speciile de rodii și platin sînt anionice.

În nici unul din aceste studii însă nu a fost complet caracterizat un compus bine definit.

Examinînd din acest punct de vedere sistemul Pt-SnCl_2 , Cramer și colaboratorii [32] au stabilit existența unor specii anionice și au izolat cîteva combinații neutre sub forma derivaților lor cu trifenilfosfină.

Dacă la soluția de acid cloro-platinic și clorură de staniu (II) (raport molar 1:6) în metanol, se adaugă clorură de metil-trifenilfosfonium, se obține cu randament cantitativ combinația cristalină de culoare roșie $[(C_6H_5)_3PCH_3]_3[Pt(SnCl_3)_5]$.

Aceeași combinație a fost obținută și prin reacția între clorură de fosfonium, $SnCl_2$ și K_2PtCl_4 (în raport molar de 3:5:1) în mediu de acid clorhidric.

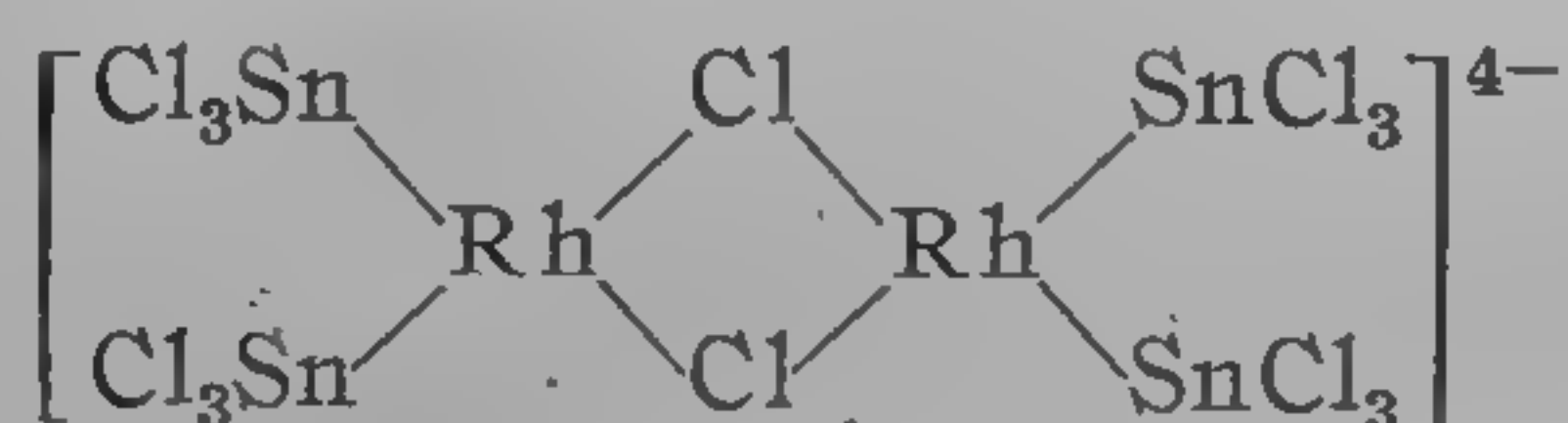
Folosind reacții asemănătoare, autorii au reușit să izoleze — în condițiile în care raportul $Sn:Pt$ este circa 2:1 — combinația cristalină de culoare galbenă $[(C_6H_5)_3PCH_3]_2[(PtCl_2(SnCl_3)_2)]$, ca și combinația $[(C_6H_5)_3P]_2[Pt(SnCl_3)_2]$ de culoare orange.

O altă combinație neutră este $[(C_6H_5)_3P]_2[PtClSnCl_3]$ de culoare galbenă deschis, care se obține sub forma unui produs cristalin la dizolvarea $[(C_6H_5)_3P]_2PtCl_2$ într-o soluție de clorură de staniu(II) în acetonă.

Studiind sistemul $RhCl_3-SnCl_2$, prin metoda Job, Davies și colaboratorii [33] pun în evidență formarea unor ioni complecși, iar cu clorura de tetrametilenamoniu separă din soluție combinația $[(CH_3)_4N]_4[Rh_2Sn_4Cl_{14}]$ de culoare galbenă-orange.

Autorii au obținut, de asemenea, săruri de tetraalchil amoniu diamagnetice asemănătoare și ale altor ioni complecși.

Ionul $[Rh_2Sn_4Cl_{14}]^{4-}$ poate fi descris ca o combinație a rodiului monovalent, cu structură plan-pătrată, în care fiecare grupare $SnCl_3^-$ funcționează ca un ligand donor, folosind perechea neparticipantă, anume:



Această formulare este sprijinită de faptul că gruparea $SnCl_3^-$ poate fi înlocuită direct cu liganzi ca piridina, trifenilfosfina și monoxidul de carbon. În ultimul caz se obține combinația $[Rh(CO)_2Cl]_2$.

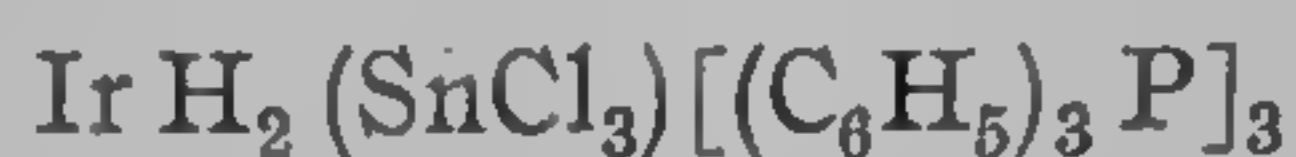
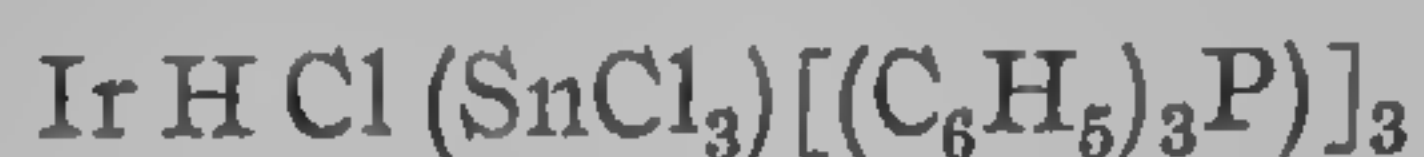
O legătură Sn-metal a fost propusă și pentru combinațiile înrudite $Mo(CO)_5SnCl_3$ și $\pi-C_5H_5Fe(CO)_2SnCl_3$ [34].

Johnson [35] a preparat seria de combinații $[(C_6H_5)_3P]_3MSnCl_3$, unde $M=Cu, Ag, Au$. Una din cele mai interesante caracteristici ale acestei serii este izolarea unei combinații tetracoordinate a aurului monovalent.

Realizarea, în aceste sisteme, a coordinării maxime se explică probabil prin formarea legăturii $d_\pi-d_\pi$ între metalul central, fosfor și staniu, care împiedică o concentrare de densitate electronică la metal.

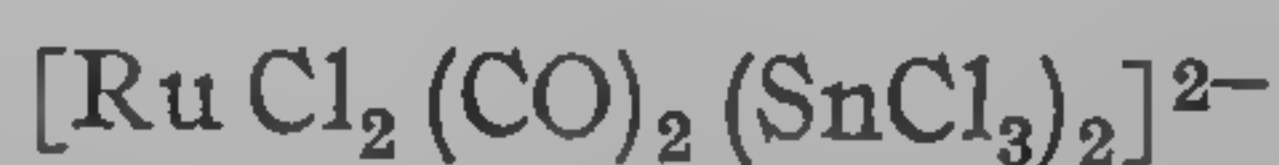
Spectrele IR ale acestor combinații indică modificări observate, în general, la coordinarea grupării $SnCl_3$ la alți ioni metalici. Studiile efectuate în acest sens arată că există o corelație între frecvențele de valență ale grupării $SnCl_3$ și starea de oxidare a unui acid dat în compușii mononucleari. Pentru combinațiile conținând un metal în stare de oxidare (I), frecvențele respective apar între valorile observate pentru ligandul $SnCl_3^-$ liber și combinațiile complexe ale platinei bivalente conținând acest ligand.

Wilkinson și colaboratorii [36] obțin o serie de combinații ale iridiului, care pe lângă alți liganzi conțin, de asemenea, SnCl_3^- , și anume



În toate aceste combinații, gruparea SnCl_3^- acționează ca un ligand σ donor slab și manifestă un efect trans puternic ca rezultat al capacității ei de a forma legături $d_\pi-d_\pi$ cu atomul metalic central.

Kingston și Wilkinson [37] au obținut, de asemenea, combinații ale ruteniului bivalent conținând ca ligand grupările SnCl_3^- și SnBr_3^- , și anume:



- [1] Vleek, A. A. și Basolo, F. *Inorg. Chem.*, 5, 156, (1966)
- [2] Lawson, D. N. și Wilkinson, G. *J. Chem. Soc.*, (1965), 1900
- [3] Duncan, J. F., Goding, R. M. și Mok, K. F. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 1114, (1966)
- [4] Figgis, B. N. și Robertson, G. B. *Nature*, 205, 694, (1965)
- [5] Jensen K. A. *Inorg. Anal. Chem.*, 252, 227, (1944)
- [6] Chatt, J. și Hart, F. A. *J. Chem. Soc.*, (1953), 2363
- [7] Livingston, S. E. *J. Chem. Soc.*, (1965), 1994
- [8] Jicha, D. C. și Busch, D. H. *Inorg. Chem.*, 1, 872, (1962); 1, 878, (1962)
- [9] Wrathall, J. W. și Busch, D. H. *Inorg. Chem.*, 2, 1182, (1963)
- [10] Shindo, H. și Brown, T. L. *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 1904, (1965)
- [11] Leussing, D. L., Laramy, R. E. și Alberts, G. S. *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 4826, (1960)
- [12] Perrin, D. D. și Sayce, J. G. *J. Chem. Soc.*, (1967), 82
- [13] Hein, Fr., Poblöth, H. *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 248, 84, (1941); 249, 293, (1942), 254, 238, (1947)
- [14] Hieber, W. și Bren, R. *Chem. Ber.*, 90, 1270, (1957)
- [15] Hein, Fr., Kleiner, P. și Jehn, W. *Naturwissenschaft.*, 44, 34, (1957)
- [16] Piper, T. S., Lema, O. și Wilkinson, G. *Naturwissenschaft.*, 43, 129, (1956)
- [17] Glocking, F. și Hooton, K. A. *J. Chem. Soc.*, (1962), (2658)
- [18] Cross, R. J. și Glocking, F. *J. Chem. Soc.*, (1965), 5422
- [19] Patmore, D. J. și Graham, W. A. G. *Inorg. Chem.*, 5, 1405, (1966)
- [20] Hieber, W. *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 249, 43, (1942)
- [21] Patmore, D. J. și Graham, W. A. G. *Inorg. Chem.*, 5, 1586, (1966)

- [22] Coffey, C. E., Lewis, J. și Nyholm, R. S. *J. Chem. Soc.*, (1964), 1741
- [23] Kasenally, A. S., Nyholm, R. S. și Stiddard, M. H. B. *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 1884, (1964)
- [24] Chiswell, B. și Venanzi, L. M. *J. Chem. Soc.*, (1966), 901
- [25] Andres, U. și Graham, W. A. G. *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 539, (1967)
- [26] Nyholm, R. S. și Vrieze, K. *J. Chem. Soc.*, (1965), 5337; (1965), 5331
- [27] Ganorkar, M. C. *Proc. Chem. Soc.*, (1965), 22
- [28] Lewis, J. și Wild, S. B. *J. Chem. Soc.*, (1966), 69
- [29] Collman, J. P. și Roper, W. R. *Chem. Comm.*, (1966), 244
- [30] Meyer, A. S. și Ayres, G. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 267, (1955); 77, 2671, (1955)
- [31] Shukla, S. K. *Ann. Chem.*, 13, 6, 1432, (1961)
- [32] Cramer, R. D. și Jenner, E. I. *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 1691, (1963)
- [33] Davies, A. G., Wilkinson, G. și Young, J. F. *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 1692, (1963)
- [34] Gorsich, R. B. *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 2486, (1962)
- [35] Johnson, M. P. *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 1588, (1966)
- [36] Taylor, R. C., Young, J. F. și Wilkinson, G. *Inorg. Chem.*, 5, 20, (1966)
- [37] Kingston, J. V. și Wilkinson, G. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 2708, (1966)

COMBINAȚII COMPLEXE CU LIGANZI MAI PUȚIN OBIȘNUIȚI

În acest capitol vor fi descrise și caracterizate câteva clase de combinații complexe conținând ca liganzi hidrogen, oxigen, bioxid de sulf. De asemenea, vor fi considerate unele reacții specifice combinațiilor complexe de importanță deosebită în procesele de activare catalitică.

1. COMBINAȚII COMPLEXE CONȚINÎND HIDROGEN CA LIGAND

Stabilitatea legăturilor metal-hidrogen în combinațiile complexe pare să fie influențată de o serie de factori printre care natura celorlalți liganzi coordinați la ionul metalic central și configurația electronică a acestuia.

Liganzii care dau cele mai stabile combinații de acest tip sînt aceia care determină împerecherea spinilor, adică liganzii care determină un câmp puternic, cum sînt anionul ciclopentadienilic, CO, NO, fosfinele terțiare.

În astfel de sisteme, atomul metalic central capătă unele din proprietățile unui element metaloidic în ceea ce privește proprietățile de legare σ , ceea ce explică posibilitatea acestuia de a forma legături stabile cu hidrogenul și cu radicalii de hidrocarburi.

Cele mai stabile combinații complexe de acest tip corespund formulei generale $(M R_x X_y L_z)$, unde R este hidrogen, X un ligand anionic, de obicei ion halogen sau cian, iar L, un ligand neutru de tipul celor menționați mai sus.

Primele combinații, conținînd hidrogen ca ligand semnalate în literatura de specialitate sînt $CoH(CO)_4$ și $FeH_2(CO)_4$ substanțe volatile foarte nestabile.

Descoperirea în 1955 a combinației $ReH(C_5H_5)_3$, urmată apoi de aceea a combinației $CrH(C_5H_5)(CO)_3$ marchează propriu-zis începutul dezvoltării chimiei combinațiilor complexe ale metalelor tranziționale, conținînd ca ligand hidrogenul.

În 1957, Chatt și colaboratorii [1] semnalează obținerea unei combinații a platinei bivalente — stabilizată prin fosfine terțiare — de forma *trans*-[Pt HCl(PEt₃)₂]. Deși conține o legătură metal tranzițional-hidrogen, această combinație este suficient de stabilă încât să nu fie oxidată la aer și să poată fi distilată la 130°.

Obținerea unui număr mare de astfel de combinații, descoperirea — în ultima vreme — a unor clase noi de hidruri complexe stabile ale metalelor tranziționale a permis un studiu sistematic asupra legăturii metal-hidrogen ca și asupra particularităților acestui ion ca ligand. Cercetările efectuate asupra combinațiilor de acest tip au fost stimulate, de asemenea, de faptul că studiile de difracție au arătat că hidrogenul exercită o influență importantă asupra stereochemiei lor.

În cele ce urmează vor fi discutate caracteristicile ionului hidrogen ca ligand, ca și unele particularități ale acestor combinații, după care vor fi menționate câteva dintre cele mai reprezentative tipuri de astfel de combinații.

a. CARACTERISTICILE IONULUI HIDROGEN CA LIGAND

Stabilitatea suficient de mare și rezistența față de oxidare a multor hidruri complexe, stabilizate în special prin fosfine terțiare, a permis cercetarea proprietăților lor fizice și caracterizarea ionului hidrogen ca ligand anionic.

În general, proprietățile combinațiilor complexe de acest tip pot fi interpretate presupunând că hidrogenul funcționează ca un ligand anionic și că metalele au valențe, numere de coordinație și configurații normale.

Ca ligand, în combinațiile complexe ale metalelor tranziționale, ionul de hidrogen se caracterizează în primul rând printr-o comportare asemănătoare liganzilor de câmp foarte puternic. Date cantitative asupra câmpului creat de acest ligand sînt dificil de obținut, datorită faptului că tăria lui este așa de mare încît benzile atribuite tranzițiilor *d-d* sînt deplasate în regiunea ultraviolet, fiind astfel acoperite de benzi puternice de transfer de sarcină.

Cu toate acestea, deplasările observate pentru benzile de absorție ale acestor combinații față de combinații analoge, conținînd alți liganzi — de exemplu halogeni — conduc la concluzia că din acest punct de vedere ionul hidrogen se comportă foarte asemănător ionului CN⁻, ligandul anionic, care determină cel mai puternic câmp cristalin. Datorită acestui fapt în seria spectrochimică, ionul hidrogen trebuie să fie situat alături de ionul de CN⁻.

Altă particularitate a ionului de hidrogen ca ligand în combinațiile complexe ale metalelor tranziționale, este un efect trans foarte mare. Consecințele acestui efect de labilizare asupra ligandului situat în poziție trans au fost puse în evidență, într-o serie de combinații complexe, de exemplu de platină și ruteniu, prin ușurința cu care acesta este înlocuit de alți liganzi anionici, ca și prin modificările observate în frecvența vibrației de valență respectivă metal-ligand.

Labilitatea mare a ligandului situat în trans față de hidrogen este corelată de asemenea cu lungimea mai mare a legăturii Pt-Br în combinația *trans*-

[Pt H Br(PEt₃)₂], și în general, polaritatea mărită a legăturii metal-halogen. Aceasta înseamnă că prezența hidrogenului determină creșterea caracterului ionic al legăturii metal-halogen. La rândul ei, legătura metal-hidrogen este influențată de natura ligandului anionic situat în trans față de hidrogen. Această influență se reflectă în deplasarea frecvenței vibrației de valență ν_{M-H} în funcție de natura ligandului situat în trans, cum indică datele din tabela de mai jos. După cum reiese din aceste date, frecvența de valență ν_{M-H} scade cu creșterea efectului trans al ligandului, ceea ce poate fi interpretat ca o slăbire a legăturii Pt-H în același sens.

Tabela 31

Influența liganzilor trans asupra frecvenței ν_{M-H} (cm ⁻¹)							
X =	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	J ⁻	NO ₂ ⁻	SCN ⁻	CN ⁻
<i>trans</i> -[PtHX(PEt ₃) ₂]	2242	2183	2178	2156	2150	2112	2041
<i>trans</i> -[PtHX(AsEt ₃) ₂]		2174	2167	2139		2108	
<i>trans</i> -[FeHX(difosfine) ₂]		1849		1872			
<i>trans</i> -[RuHX(difosfină) ₂]		1938	1945	1948		1919	1803
<i>trans</i> -[OsHX(difosfină) ₂]		2039		2051		2009	

difosfină = Et₂PCH₂CH₂PEt₂

Datele indicate în această tabelă arată, de asemenea, că legătura metal-hidrogen nu este afectată întotdeauna în același mod de liganzii situați în poziția trans.

Astfel în seria combinațiilor de fier, ruteniu și osmiu, un halogen trans produce un efect mai mic și în direcție opusă asupra frecvenței de vibrație a hidrogenului față de efectul observat în seria platinei. Faptul că halogenii produc un efect diferit asupra hidrogenului situat în trans după cum este vorba de combinații ale elementelor din grupa platinei sau fierului, sugerează că există cel puțin două mecanisme pentru transmiterea acestui efect.

De foarte mare importanță pentru interpretarea legăturii metal-hidrogen a fost determinarea structurii moleculare a combinației Pt H Br [P(C₂H₅)₃]₂, [2]. Rezultatele obținute arată că cei trei atomi grei — un atom de brom și doi atomi de fosfor, trans unul față de altul — ocupă trei din cele patru poziții ale unui aranjament plan ușor distorsionat în jurul atomului metalic central. Deși nu se poate obține o dovadă directă referitoare la poziția atomului de hidrogen, pare evident că acesta ocupă cea de-a patra poziție în configurația plană, deoarece altfel n-ar exista nici un motiv ca ceilalți atomi donori să adopte configurația observată. În această combinație, hidrogenul ține deci locul unui ligand anionic oarecare, de exemplu al unui halogen. Pe această cale s-a stabilit, de asemenea, că lungimea legăturii platin-brom este ceva mai mare decât aceea calculată din suma razelor covalente.

Determinând structura cristalină și moleculară a combinației Pt H Cl (P(C₆H₅)₂C₂H₅)₂, Eisenberg și Ibers [3] ajung la rezultate asemănătoare celor obținute pentru bromo-combinația analogă menționată mai sus. Atomii de fosfor trans unul față de altul împreună cu atomul de clor ocupă trei din cele patru colțuri ale unui pătrat, cu atomul metalic la centru. Ca și pentru

[Pt H Br(PEt₃)₂], și în general, polaritatea mărită a legăturii metal-halogen. Aceasta înseamnă că prezența hidrogenului determină creșterea caracterului ionic al legăturii metal-halogen. La rândul ei, legătura metal-hidrogen este influențată de natura ligandului anionic situat în trans față de hidrogen. Această influență se reflectă în deplasarea frecvenței vibrației de valență ν_{M-H} în funcție de natura ligandului situat în trans, cum indică datele din tabela de mai jos. După cum reiese din aceste date, frecvența de valență ν_{M-H} scade cu creșterea efectului trans al ligandului, ceea ce poate fi interpretat ca o slăbire a legăturii Pt-H în același sens.

Tabela 31

Influența liganzilor trans asupra frecvenței ν_{M-H} (cm ⁻¹)							
X =	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	NO ₂ ⁻	SCN ⁻	CN ⁻
<i>trans</i> -[PtHX(PEt ₃) ₂]	2242	2183	2178	2156	2150	2112	2041
<i>trans</i> -[PtHX(AsEt ₃) ₂]		2174	2167	2139		2108	
<i>trans</i> -[FeHX(difosfine) ₂]		1849		1872			
<i>trans</i> -[RuHX(difosfină) ₂]		1938	1945	1948		1919	1803
<i>trans</i> -[OsHX(difosfină) ₂]		2039		2051		2009	

difosfină = Et₂PCH₂CH₂PEt₂

Datele indicate în această tabelă arată, de asemenea, că legătura metal-hidrogen nu este afectată întotdeauna în același mod de liganzii situați în poziția trans.

Astfel în seria combinațiilor de fier, ruteniu și osmiu, un halogen trans produce un efect mai mic și în direcție opusă asupra frecvenței de vibrație a hidrogenului față de efectul observat în seria platinei. Faptul că halogenii produc un efect diferit asupra hidrogenului situat în trans după cum este vorba de combinații ale elementelor din grupa platinei sau fierului, sugerează că există cel puțin două mecanisme pentru transmiterea acestui efect.

De foarte mare importanță pentru interpretarea legăturii metal-hidrogen a fost determinarea structurii moleculare a combinației Pt H Br [P(C₂H₅)₃]₂ [2]. Rezultatele obținute arată că cei trei atomi grei — un atom de brom și doi atomi de fosfor, trans unul față de altul — ocupă trei din cele patru poziții ale unui aranjament plan ușor distorsionat în jurul atomului metalic central. Deși nu se poate obține o dovadă directă referitoare la poziția atomului de hidrogen, pare evident că acesta ocupă cea de-a patra poziție în configurația plană, deoarece altfel n-ar exista nici un motiv ca ceilalți atomi donori să adopte configurația observată. În această combinație, hidrogenul ține deci locul unui ligand anionic oarecare, de exemplu al unui halogen. Pe această cale s-a stabilit, de asemenea, că lungimea legăturii platin-brom este ceva mai mare decât aceea calculată din suma razelor covalente.

Determinând structura cristalină și moleculară a combinației Pt H Cl (P(C₆H₅)₂C₂H₅)₂, Eisenberg și Ibers [3] ajung la rezultate asemănătoare celor obținute pentru bromo-combinația analogă menționată mai sus. Atomii de fosfor trans unul față de altul împreună cu atomul de clor ocupă trei din cele patru colțuri ale unui pătrat, cu atomul metalic la centru. Ca și pentru

bromo-derivatul analog, distanța Pt-Cl este mai mare decât cea calculată din suma razelor. Lungimea mai mare a legăturii Pt-halogen în aceste combinații explică labilitatea mare a halogenului trans față de hidrogen.

Combinațiile complexe ale platinei bivalente de forma indicată mai sus au momente de dipol relativ mari pentru o configurație trans.

Această separare de sarcină ar putea fi explicată în mod satisfăcător, admitând că halogenul în poziție trans față de hidrogen are un caracter mult mai ionic — adică poartă o sarcină negativă mai mare — decât are în mod obișnuit un astfel de ligand în combinațiile complexe ale platinei.

La rîndul lui, acest lucru poate fi corelat cu lungimea legăturii Pt-halogen, observată în aceste combinații și cu caracterul ionic mai pronunțat al halogenului trans față de hidrogen, care reiese din reacțiile de deplasare.

b. STABILITATEA HIDRURILOR COMPLEXE

Pe baza datelor existente se pot face unele aprecieri referitoare la stabilitatea combinațiilor complexe, conținând ionul de hidrogen ca ligand. Concluzia care se desprinde din aceste date este că stabilitatea hidrurilor complexe trebuie atribuită mai ales energiei de stabilizare a câmpului total al liganzilor în combinația considerată, stabilizare care împiedică disocierea, adică formarea ionului reactiv H^- . Posibilitatea unei astfel de disocieri ar putea fi redusă de o scindare mare a nivelelor de energie d care ar împiedica promovarea termică a electronilor din orbitalele liante ale legăturii metal-hidrogen în orbitalele antiliante, sau în orbitalele d de energie mare ale ionului metalic. Cu alte cuvinte, factorul determinant în stabilizarea acestor combinații pare să fie energia de separare între nivelele de energie d neliante ocupate și nivelele antiliante libere. Pentru a asigura stabilitatea unei astfel de combinații, această energie de separare trebuie să fie mai mare decât o anumită valoare critică. Din această cauză, în combinațiile complexe în care ionul metalic central este un element ușor, numai liganzii care creează un câmp puternic pot stabiliza legătura metal-hidrogen. Spre deosebire de aceștia, în combinațiile complexe ale metalelor tranziționale mai grele, pentru care energiile de separare sînt considerabil mai mari, stabilizarea combinațiilor de acest tip poate fi realizată cu liganzi care produc un câmp de tărie moderată.

O contribuție la energia câmpului creat de liganzi — ca factorul cel mai important în stabilizarea acestor combinații — o are hidrogenul însuși, datorită câmpului puternic pe care-l creează.

c. REACȚII CHIMICE ALE HIDRURILOR COMPLEXE

După cum se va arăta în capitolul referitor la „Reacții chimice catalizate de combinații complexe”, hidrurile complexe ale metalelor tranziționale au un rol foarte important în procese catalitice ca izomerizarea olefinelor, hidrogenări omogene și reacții de polimerizare. Interacția

hidrurii metalice cu sistemul olefinic $C=C$ este o treaptă cheie în multe procese de acest fel. Cu toate acestea în foarte puține cazuri produșii de adiție au putut fi caracterizați.

Este bine cunoscut, de exemplu, faptul că etilena și alte olefine se adiționează reversibil la legătura $Co-H$ a combinației $HCo(CO)_4$, de asemenea $[(C_2H_5)_3P]_2PtHCl$ adiționează reversibil etilena. Se presupune că aceste reacții de adiție au loc, în general, printr-un complex π -olefinic nesaturat ca intermediar, deși astfel de derivați nu sînt cunoscuți.

Spre deosebire de aceste hidrocarburi, fluoroolefinele, de exemplu, tetrafluoroetilena, deși se adiționează la o varietate de hidruri metalice pentru a da tetrafluoroetilderivați, adiția nu este reversibilă. Tratarea termică a produșilor astfel obținuți conduce nu la regenerarea hidrurii și a olefinei, ci la descompunerea lor.

Datorită stabilității lor considerabile, derivații metal-tranzițional-hidrocarbură fluorurată pot fi ușor caracterizați. La rîndul lui, acest lucru ar permite obținerea unor informații suplimentare referitoare la corelația între astfel de reacții de adiție și activitatea catalitică a multor hidruri metalice.

Datorită acestui fapt, Clark și Tsang [4] au examinat reacțiile combinației $(Et_3P)_2ClPt$ cu un număr de hidrocarburi fluorurate nesaturate.

Pe lîngă derivații fluorovinil obținuți în toate cazurile, în reacția cu C_2F_4 a fost izolat de asemenea un complex π -olefinic, anume $[C_2H_5)_2P]_2PtHCl$ ($\pi-C_2H_4$).

Stereochimia acestei combinații este nesigură. Importanța pe care o prezintă însă, constă în faptul că această combinație conține atît o legătură metal-olefină cît și o legătură metal-hidrogen, reprezentînd astfel tipul intermediarului postulat pentru multe procese catalitice.

Altă reacție caracteristică acestor combinații este aceea cu halogenurile de mercur care constituie o metodă de obținere a combinațiilor polinucleare cu legătură metal-metal.

d. TIPURI DE COMBINAȚII CONȚINÎND CA LIGAND IONUL DE HIDROGEN

Aceste combinații se obțin, în general, prin reducerea halogeno-complecșilor corespunzători. În funcție de ușurința reducerii și sensibilitatea la umiditate a compusului obținut pot fi folosite diferite medii și diferiți agenți reducători, de la hidrură de litiu și aluminiu în $T H F$, la acid hipofosforos și hidroxid de potasiu în mediu alcoolic, la hidrazină în soluție apoasă. Uneori a fost folosit chiar hidrogenul.

Unele hidruri pot fi obținute prin metode mai mult sau mai puțin specifice.

Urmărind produșii obținuți în reacția dintre trihalogenurile de rodii și fosfine terțiare de diferite bazicități, Sacco și colaboratorii [5] stabilesc că tipul combinației obținute depinde considerabil atît de natura fosfinei cît și de cea a solventului. Pe această cale au fost obținute combinațiile de

forma generală $[\text{Rh HX}_3\text{L}_3]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$; $\text{L}=\text{PPh}_3, \text{PEtPh}_2, \text{PEt}_2\text{Ph}$).

Deoarece unele tipuri de astfel de combinații au fost menționate cu diverse ocazii — Izomerie geometrică, Efect trans — în cele ce urmează acestea vor fi completate prin alte câteva exemple.

După cum s-a arătat, cele mai stabile combinații complexe conținând ionul de hidrogen ca ligand sînt acelea în care legătura metal-hidrogen, este stabilizată prin fosfine sau arsine terțiare și monoxid de carbon. Din această cauză, majoritatea combinațiilor care vor fi menționate în cele ce urmează, conțin pe lîngă hidrogen, astfel de liganzi.

Dintre combinațiile tetracoordinate cele mai studiate sînt acelea ale platinei bivalente de forma generală $[\text{PtHX}(\text{PR}_3)_2]$.

Chatt și Shaw [6] relatează obținerea unor combinații de această formă generală, cu configurație trans, subliniind efectul trans mare al hidrogenului. Conducînd metoda de preparare în condiții speciale (la temperatură scăzută), Bailar și Itatani [7] au reușit să izoleze și modificația cis a combinației $\text{PtHCl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$.

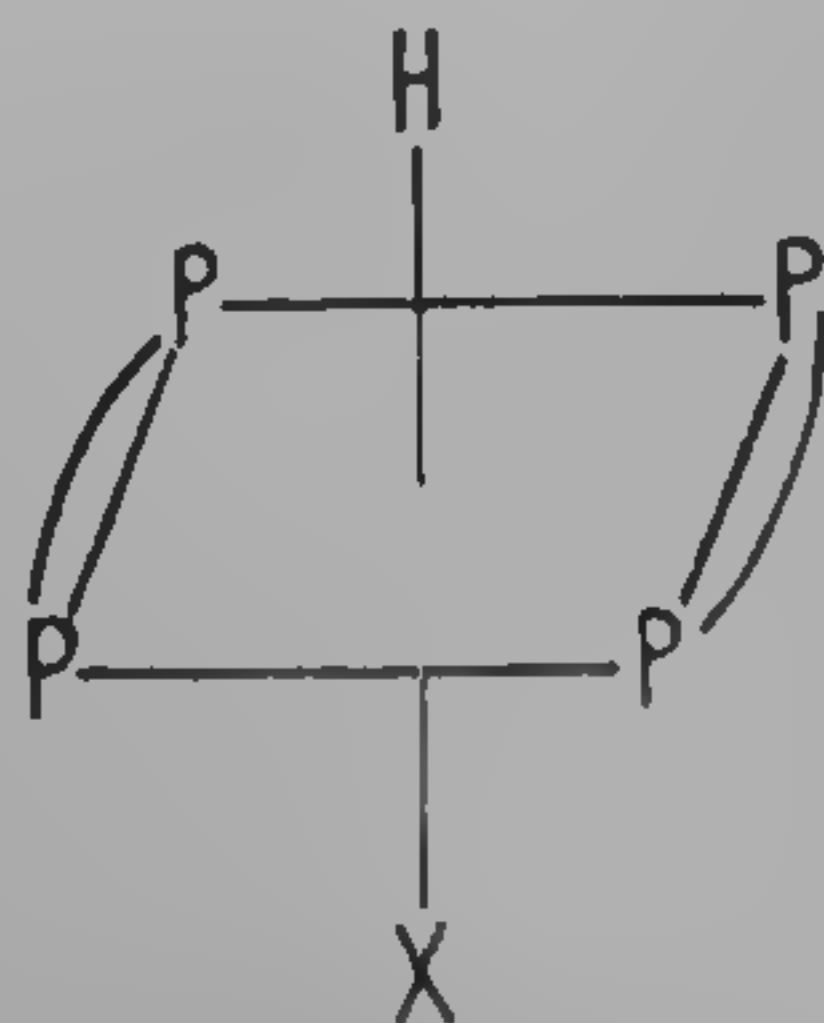
Ambele modifiții ale acestei combinații reacționează în etanol cu clorură de staniu (II) conducînd la un produs în care raportul $\text{Sn}:\text{Pt}$ este 1:1, $(\text{PR}_3)_2\text{PtSn Cl}_3\text{H}$, probabil cu o legătură $\text{Pt}-\text{Sn}$.

Powell și Shaw [8] înregistrează spectrele de rezonanță magnetică protonică ale combinațiilor de forma $[\text{Pt H X}(\text{MR}_3)_2]$ (unde $\text{X}=\text{ligand anionic}$; $\text{M}=\text{P}, \text{As}$; $\text{R}=\text{alchil sau aril}$). Combinațiile studiate arată aproximativ aceleași caracteristici spectrale. Datorită scindării prin nucleul de fosfor (P^{31} , spin 1/2, abundență naturală 100%) combinațiile conținînd trietilfosfina prezintă semnale sub formă de tripleți 1:2:1, în timp ce acelea ale combinațiilor conținînd trietilarsina de singleți ascuțiți.

Din modificările observate în spectrele combinațiilor $[\text{PtH}(\text{NO})_2(\text{PEt}_3)_2]$ și $[\text{PtH}(\text{SCN})(\text{PEt}_3)_2]$ la dizolvare în benzen, pot fi apreciate modificările care apar în modul de legare al liganzilor NO_2^- și SCN^- în combinațiile respective (v. Izomeria de legătură).

Dintre combinațiile octaedrice poate fi menționată seria $[\text{Ir H}_n \text{Cl}_{3-n} (\text{PPh}_3)_3]$ din care s-au izolat combinațiile pentru care $n=1, 2$ și 3.

Altă serie de combinații complexe octaedrice, conținînd ionul de hidrogen ca ligand, corespund formulei generale *trans*- $[\text{MHX}(\text{P}-\text{P})_2]$ [9].



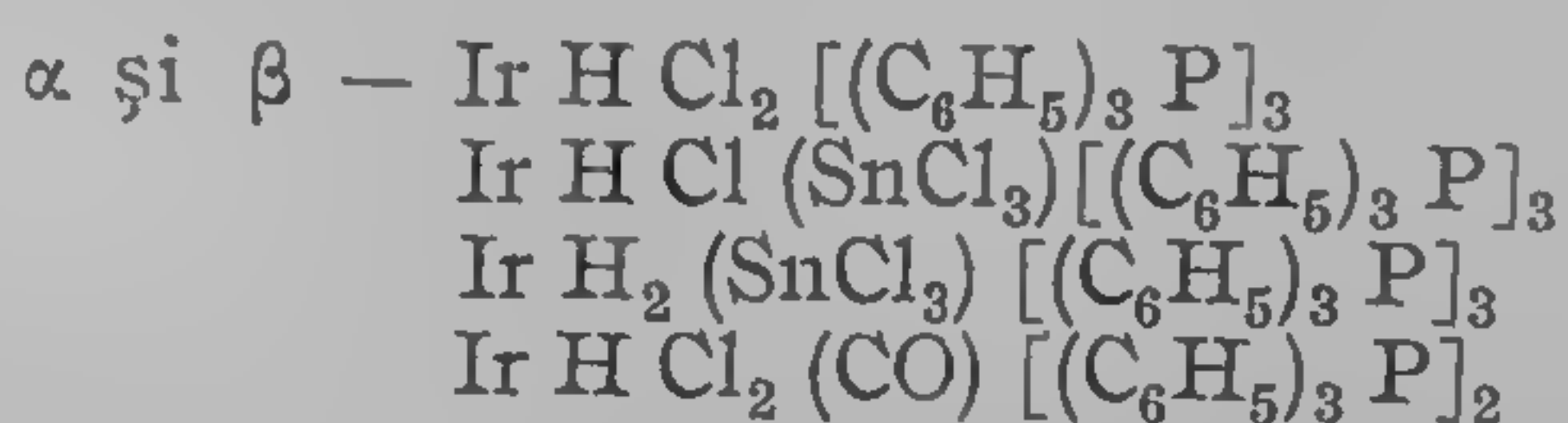
unde $\text{M}=\text{Ru}, \text{Os}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{H}, \text{SCN}, \text{CN}, \text{NO}_2$ $\text{P}-\text{P}=\text{C}_2\text{H}_4(\text{PR}_2)_2$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$) $\text{CH}_2-(\text{PPh}_2)_2$, o - $\text{C}_6\text{H}_4(\text{PEt}_2)_2$

Aceste combinații se caracterizează printr-o stabilitate termică considerabilă, în special când difosfina conține grupări aromate.

Structura trans-octaedrică a cloro-hidrurii și dihidrurii de ruteniu și osmiu a fost stabilită prin măsurători de momente de dipol și r.m.n.

Folosind reacții de formare catalizate de clorura de staniu (II), Taylor și colaboratorii [70] obțin o serie de hidruri complexe ale iridiului conținând ca ligand și gruparea SnCl_3^- .

Dintre combinațiile obținute pot fi menționate:



ale căror structuri au fost atribuite pe baza datelor spectrale IR și de r.m.n.

Foarte recent, Sacco și Rossi (1967) semnalează obținerea combinațiilor de forma CoH_3L_3 ($\text{L}=\text{PPh}_3$, PEtPh_2 , PEt_2Ph). Aceste combinații au fost obținute sub forma de produși cristalini de culoare galbenă la tratarea unei suspensii de CoX_2L_2 în etanol într-o atmosferă de hidrogen sau argon cu un exces de borohidruură în prezența ligandului liber.

Combinațiile astfel obținute sînt nestabile la aer și solubile în solvenți nepolari.

Prin compararea spectrelor IR ale acestor combinații în regiunea frecvenței de valență $\text{Ir}-\text{H}$ cu acelea obținute pentru combinația $[\text{Ir H}_3 (\text{PR}_3)_3]$, autorii atribuie combinațiilor de cobalt o configurație octaedrică cu doi atomi de hidrogen în poziție trans.

La temperatura camerei și presiune atmosferică, aceste combinații reacționează ușor cu azotul molecular conform reacției:



Într-o atmosferă de azot, echilibrul este cantitativ deplasat spre dreapta, în timp ce într-o atmosferă de hidrogen spre stînga.

Combinațiile conținînd azot sînt cristaline de culoare orange, moderat stabile la aer, solubile în solvenți nepolari.

Spectrele lor de vibrație arată o bandă de absorbție foarte puternică la $2060\text{--}2096 \text{ cm}^{-1}$ atribuită vibrației de valență $\text{N}-\text{N}$ coordată.

2. COMBINAȚII COMPLEXE CONȚINÎND OXIGEN CA LIGAND (COMBINAȚII COMPLEXE TRANSPORTORI DE OXIGEN)

Cunoașterea modului de legare al oxigenului în transportorii de oxigen moleculari naturali ca hemoglobina sau hemocianina prezintă o importanță considerabilă pentru înțelegerea unor proprietăți fundamentale ale acestora ca reversibilitatea absorbției de oxigen și în consecință transportul de oxigen, realizat prin intermediul unor astfel de sisteme.

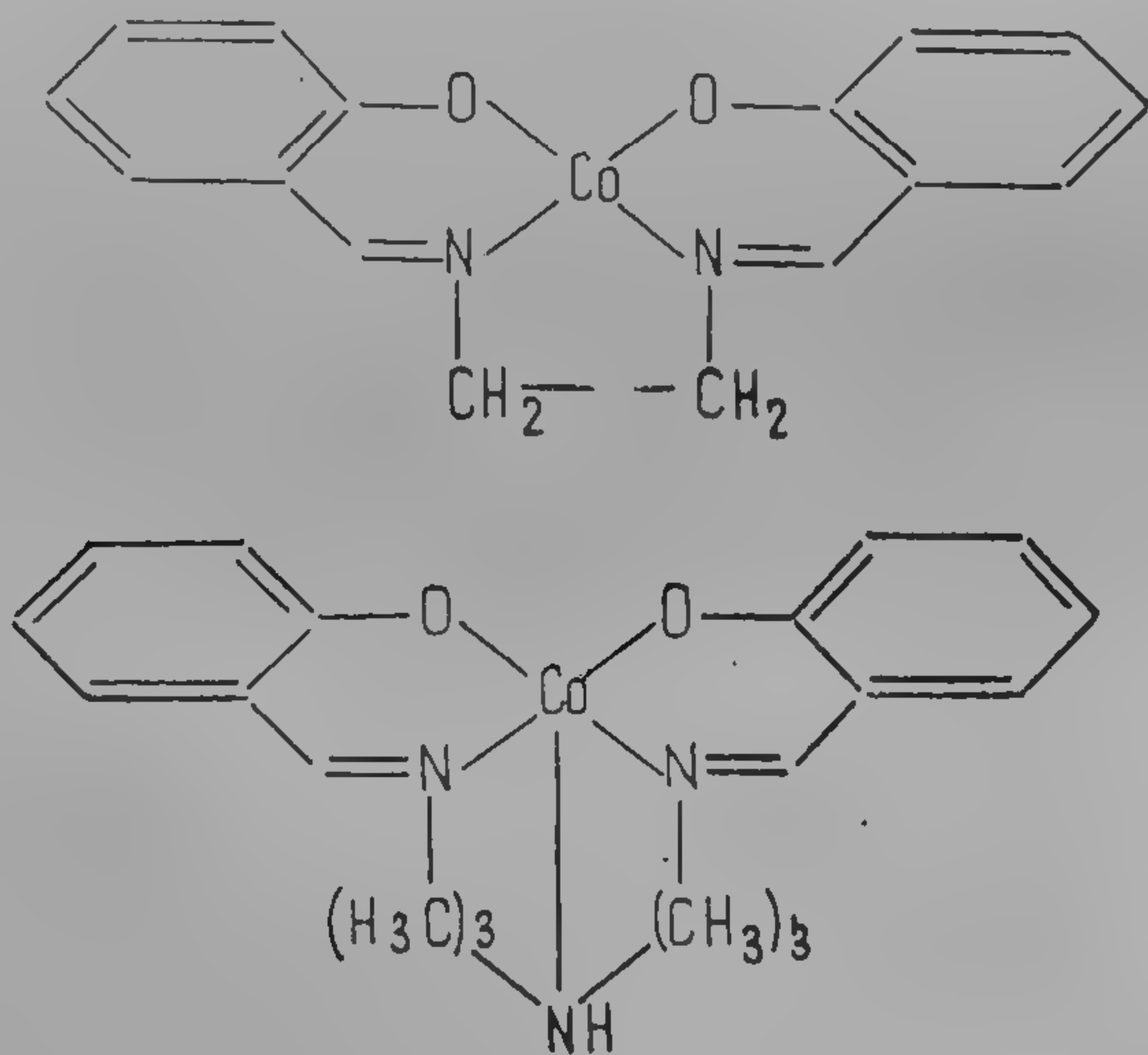
Posibilitatea unei determinări directe a modului de legare al oxigenului în aceste combinații — prin metode de difracție — deși nu exclusă, nu este cu toate acestea imediată.

Spre deosebire de acești produși naturali, transportorii de oxigen moleculari sintetici, oferă — datorită simplității și varietății lor — o serie de avantaje. Dintre acestea, cea mai importantă s-a dovedit a fi posibilitatea studierii proprietăților fizice și structurale ale transportorilor ca și ale aducților lor cu oxigenul. Acest lucru ar permite obținerea unor date prețioase pentru fundamentarea teoretică a activării oxigenului molecular de către combinațiile complexe — sintetice sau naturale — sau de către metale.

Cu alte cuvinte, combinațiile complexe, transportori de oxigen reversibili sintetici pot servi drept compuși model în studiul mecanismelor de oxigenare reversibilă a transportorilor de oxigen naturali foarte complicați și în același timp ca mijloc de separare a oxigenului molecular din aer.

Cu toate acestea au fost efectuate foarte puține studii sistematice asupra acestor transportori sintetici sau asupra aducților lor cu oxigenul, datorită în cea mai mare parte faptului că cei mai mulți sînt nestabili sau nu suficient de bine caracterizați.

Primele combinații complexe pentru care s-a stabilit proprietatea de a transporta oxigenul, atît în stare solidă cît și în soluție de diverși solvenți sînt derivați substituiți ai combinațiilor [11]:



Acestea pot exista în mai multe modificații cristaline, dintre care numai unele sînt transportori de oxigen.

Oxigenarea acestor combinații în stare solidă modifică numărul electronilor impari. Aceasta înseamnă că rolul oxigenului absorbit este mai mult decît acela al unui ligand ținut numai prin forțe electrostatice.

Din cercetările efectuate asupra acestei categorii de combinații se ajunge la concluzia că pentru absorbția reversibilă a oxigenului, ionul metalic central trebuie să manifeste proprietatea de a exista în mai multe stări de oxidare. Cu toate acestea dacă potențialul de oxidare al ionului metalic este prea mare — tendința acestuia de a pierde un electron este foarte mare — poate avea loc oxidarea ireversibilă la o stare de valență mai înaltă.

Din cele de mai sus reiese — ca o condiție pentru realizarea unor astfel de sisteme transportoare de oxigen — că potențialul de ionizare al ionului metalic central trebuie să fie situat într-un anumit domeniu, care să permită un oarecare transfer de electroni la molecula de oxigen, dar nu în măsura în care să determine oxidarea ireversibilă a ionului metalic.

Au fost, de asemenea, obținute și studiate din punctul de vedere considerat combinațiile analoge celei de cobalt în care însă ionul metalic central a fost Mn(II), Fe(II), Ni(II) și Cu(II). Pentru nici una din aceste combinații nu s-a observat proprietatea de a absorbi reversibil oxigenul.

Altă categorie de combinații complexe ale cobaltului bivalent, care absorb oxigenul reversibil sînt acelea conținînd, ca liganzi histidina și unii derivați ai acesteia, ca și un număr mare de α - și β -aminoacizi [12].

Combinațiile de cupru și nichel bivalent cu histidina nu suferă nici o modificare în prezența oxigenului în timp ce combinația fierului bivalent este oxidată ireversibil la combinația corespunzătoare fierului trivalent.

În seria Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) potențialele de oxidare descresc ușor. Formarea chelatului cu histidina pare să aibă ca efect creșterea potențialului de oxidare, ceea ce ar explica oxidarea ușoară a combinațiilor de mangan și fier bivalent. Potențialele de oxidare ale nichelului și cuprului bivalent rămîn încă suficient de mici pentru a permite o modificare a combinațiilor respective în prezența oxigenului.

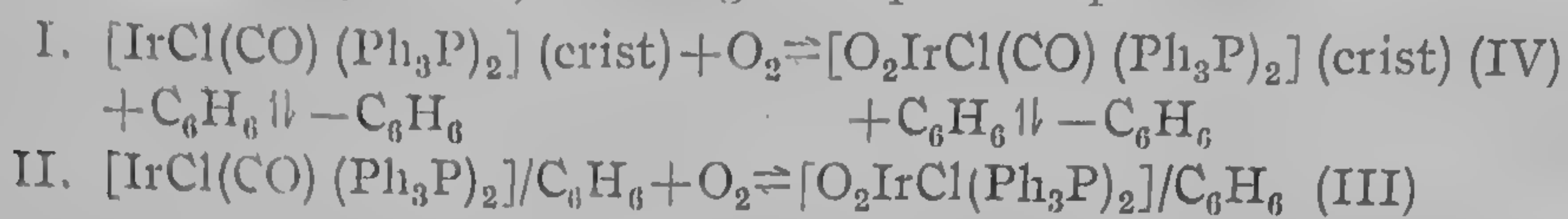
Cobaltul bivalent ocupă o poziție intermediară, din acest punct de vedere. Pentru acest element ar fi posibilă o astfel de stare de oxidare încît să permită un echilibru între forma oxigenată pe de o parte, chelatul liber și oxigenul liber pe de altă parte, dar insuficientă pentru a determina oxidarea cobaltului bivalent la cobalt trivalent.

Cu alte cuvinte, oxigenarea reversibilă a chelaților de cobalt bivalent, menționați mai sus, este interpretată pe baza formării unei combinații în care ionul metalic central este parțial oxidat, iar molecula de oxigen parțial redusă.

Obținerea de către Vaska [13] a transportorului de oxigen molecular, anume $\text{IrCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$, prezintă o importanță deosebită din punctul de vedere considerat. Aceasta rezultă în primul rînd din faptul că spre deosebire de aducții cu oxigen menționați anterior, aductul cu oxigen al acestei combinații $\text{IrO}_2\text{Cl}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ a putut fi obținut în stare solidă și datorită stabilității lui deosebite a putut fi complet caracterizat.

Combinația $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ absoarbe oxigen molecular — o moleculă pentru fiecare atom metalic — pe care, la reducerea presiunii îl cedează.

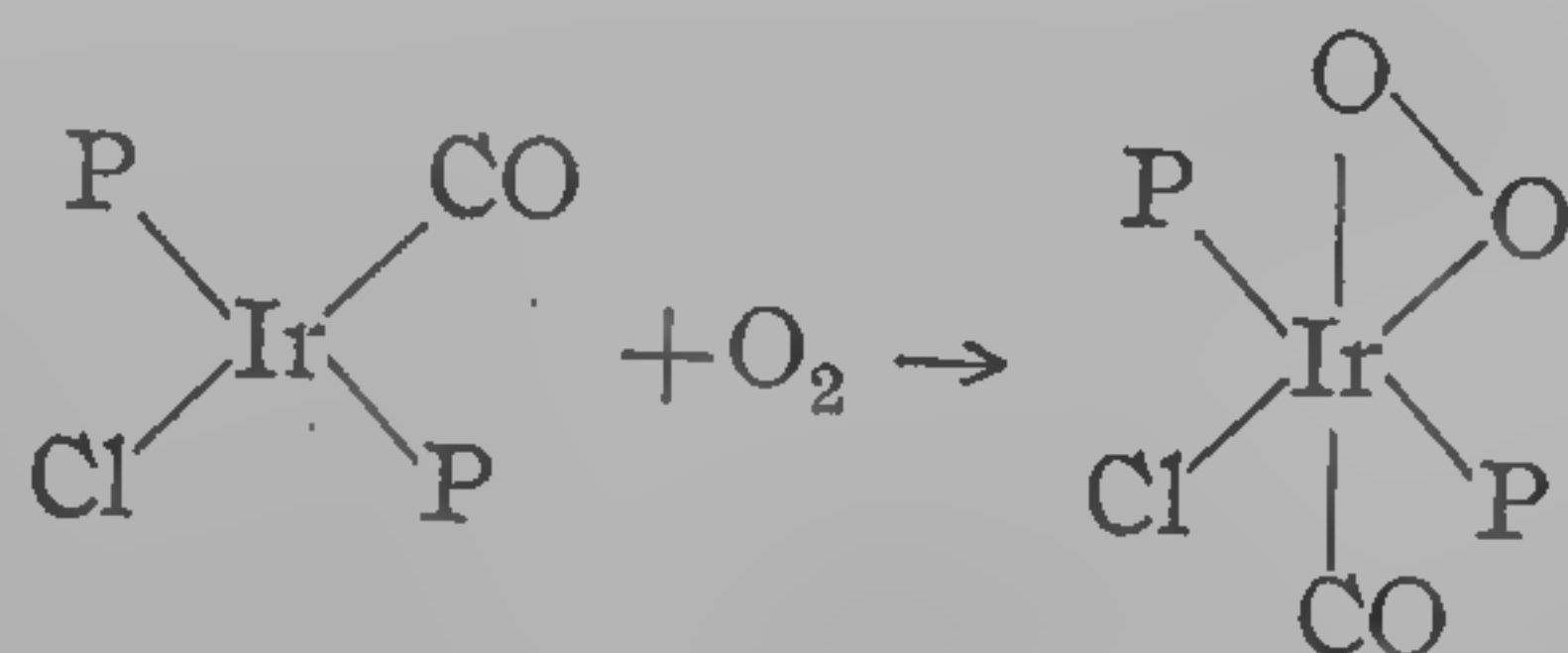
Ecuațiile de oxigenare și dezoxigenare pot fi reprezentate:



Viteza de oxigenare este mai mică decât aceea stabilită pentru transportorii de oxigen conținând cobalt.

La temperatura ambiantă, cristalele aductului sînt relativ rezistente față de dezoxigenare, cu toate acestea la temperaturi ridicate, dezoxigenarea poate fi efectuată ușor.

Deși pentru formularea structurală a acestei combinații există mai multe posibilități, cea care pare a fi compatibilă cu datele disponibile este aceea propusă de Vaska, și anume:



Aductul cu oxigen este astfel formulat ca un peroxid molecular al iridiului trivalent, cu ambii atomi de oxigen legați la același atom central.

Această formulare este confirmată pe de o parte de datele de greutate moleculară și măsurători de conductibilitate care indică prezența unui monomer neionic; de spectrul IR care arată că oxigenul nu este asociat cu ceilalți liganzi, de exemplu sub formă de oxid de trifenil fosfină, nici nu este prezent ca o grupare hidroxil; iar pe de altă parte de faptul că pe cale chimică s-a pus în evidență prezența unei grupări peroxo.

În spectrul de vibrație al acestei combinații apare o absorbție nouă puternică la 860 cm^{-1} , atribuită grupării metal-peroxo.

Diamagnetismul acestei combinații indică prezența iridiului trivalent, iar momentul de dipol arată poziția trans a celor două molecule de fosfină.

Pe baza datelor indicate mai sus, reacția combinației $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ cu oxigenul poate fi interpretată ca o oxidare a combinației de iridiu monovalent (spin-împerecheat d^8) la o peroxo-combinație a iridiului trivalent, hexacoordinat (spin-împerecheat d^6).

Interesul pe care îl prezintă modul de legare al oxigenului molecular la un metal tranzițional, în aductul unui purtător de oxigen molecular sintetic a condus la determinarea structurii cristaline și moleculare a combinației $[\text{IrO}_2\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ [14].

Rezultatele obținute pe această cale confirmă structura moleculară propusă de Vaska — pe baza datelor spectroscopice — procurînd o serie de detalii referitoare la modul de legare al oxigenului molecular la atomul de iridiu.

Atomul metalic central, cei doi atomi de oxigen, gruparea carbonil și atomul de clor sînt coplanare, atomii de fosfor trans fiind situați deasupra și dedesubtul acestui plan.

Acest compus poate fi descris fie ca o combinație a iridiului pentacoordinat, fie hexacoordinat.

Dacă gruparea O_2 este considerată ca un ligand bidentat atunci aranjamentul în jurul atomului metalic central este acela al unui octaedru distorsionat dacă însă gruparea O_2 este considerată ca un ligand monodentat atunci dispoziția liganzilor este aceea a unei bipiramide trigonale.

Cei doi atomi de oxigen sînt echidistanți față de atomul de iridiu, cu distanța medie $Ir-O$ de $2,07 \text{ \AA}$. Lungimea legăturii $O-O$ de $1,30 \pm 0,03 \text{ \AA}$ este intermediară între acelea observate în molecula O_2 ($1,21 \text{ \AA}$) și ionul O_2^{2-} ($1,49 \text{ \AA}$), fiind foarte apropiată de lungimea legăturii $O-O$ caracteristică ionului O_2^- ($1,2 \text{ \AA}$).

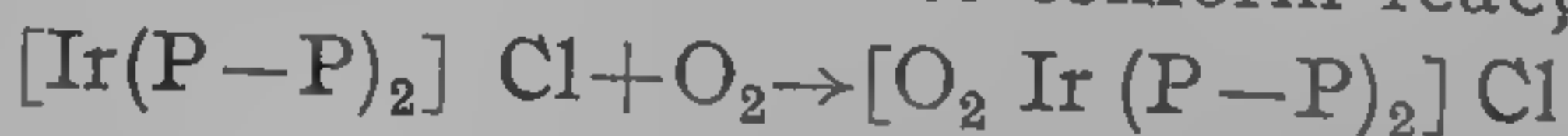
Concluzia importantă care se desprinde din aceste date structurale, cu privire la legarea oxigenului este pe de o parte echivalența celor doi atomi de oxigen coordinați, iar pe de altă parte constatarea că distanța $O-O$ este mai mare decît aceea din oxigenul molecular, dar mult mai mică decît aceea într-un peroxid tipic. Echivalența atomilor de oxigen, este concordantă cu modelul lui Griffith al legăturii π a oxigenului molecular la fier în hemoglobină — de asemenea un transportor de oxigen 1:1.

Faptul că absorbția oxigenului este reversibilă și că lungimea legăturii $O-O$ este considerabil mai mică decît aceea observată într-un peroxid tipic, sînt concordante cu ideile lui Martin și Calvin după care reversibilitatea depinde probabil de un anumit transfer de electroni de la metal la oxigen, insuficient pentru a realiza oxidarea ireversibilă a metalului.

Deoarece distanța $O-O$ este foarte apropiată de aceea observată pentru ionul O_2^- în cazul considerat al combinațiilor de iridiu, transferul de electroni poate fi apreciat la aproximativ un electron.

În felul acesta, starea de oxidare formală a iridiului ar corespunde la $Ir(II)$, combinația fiind încă diamagnetică. (În combinații de acest tip, ideea unei stări de oxidare este, în general, puțin indicată.)

Altă combinație pentru care Vaska și Catone [15] au stabilit proprietatea de a fixa oxigenul este $[Ir(P-P)_2]Cl$ (unde $P-P$ este $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$). În soluție de cloroform sau alcoolică, această combinație reacționează cu oxigenul molecular, conducînd la un aduct conform reacției:



În spectrul IR al acestei combinații apare o bandă la 845 cm^{-1} care prin analogie cu $[O_2 Ir Cl(CO)(PPh_3)_2]$ este atribuită vibrației de valență $Ir-O_2$.

Reacția inversă celei indicate mai sus nu poate fi efectuată prin îndepărtarea oxigenului din soluțiile aductului. Dezoxigenarea aductului solid pare să aibă loc deasupra temperaturii de 150° .

Aceasta înseamnă că aductul cu O_2 ca de altfel și cel cu H_2 al combinației $[Ir(P-P)_2]Cl$ prezintă o stabilitate disociativă considerabil mai mare decît combinațiile corespunzătoare derivate de la $[Ir Cl (CO)(PPh_3)_2]$.

Pentru lămurirea completă a problemelor structurale pe care le ridică aceste combinații, este fără îndoială necesară obținerea de noi transportori de oxigen sintetici de stabilitate suficientă pentru ca alte structuri moleculare ale aducților respectivi cu oxigenul să poată fi determinate.

3. COMBINAȚII COMPLEXE CONȚINÎND CA LIGAND MOLECULA SO_2

Bioxidul de sulf este pînă acum un ligand relativ rar întîlnit în chimia combinațiilor complexe ale metalelor tranziționale.

Primele combinații conținînd această moleculă ca ligand, semnalate în literatura de specialitate, sînt aminele de ruteniu descrise de Glen și Rehm [16]. Alte două lucrări mai recente descriu doi derivați ai carbonililor de fier cu SO_2 ca ligand și o combinație a manganului.

Deoarece aminele de ruteniu sînt singurele combinații bine caracterizate conținînd acest ligand, Vogt [17] a întreprins recent un studiu spectral și structural detaliat asupra acestor combinații.

Pe această cale s-au obținut o serie de date referitoare la modul de legare al moleculei SO_2 la ionul metalic central, la efectul coordinării asupra frecvențelor de vibrație ale moleculei ligandului și s-au determinat parametrii legăturii.

Astfel s-a stabilit că în combinația $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_2)\text{Cl}]^+$, molecula SO_2 funcționează ca ligand monodentat coordinat la ionul metalic central prin sulf, lungimea legăturii S—O și unghiul de legătură O—S—O sînt aproximativ aceleași ca în molecula SO_2 solidă.

Coordinarea prin sulf a acestei molecule putea fi anticipată. În general, liganzii conținînd atît sulf cît și oxigen preferă coordinarea prin sulf în sistemele în care ionul metalic central conține electroni în orbitale de energie joasă care pot forma legături π cu orbitalele d vacante ale sulfului.

Pentru interpretarea datelor spectrale IR trebuie să se țină seama de faptul că atomul de sulf al moleculei SO_2 poate fi privit ca un donor σ slab, iar datorită disponibilității orbitalelor vacante $d\pi$ sau antiliante $p\pi$, ca un acceptor π moderat.

În combinațiile studiate, frecvențele vibrațiilor de valență ale bioxidului de sulf sînt mai joase, față de acelea ale ligandului necoordinat. Acest lucru poate fi explicat pe baza acelorași factori care determină frecvențe de valență C—O mai scăzute în carbonilii metalici față de monoxidul de carbon liber.

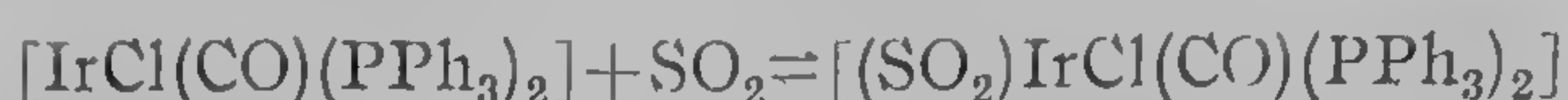
În metal-carbonili însă efectul este mult mai mare decît în combinațiile complexe cu bioxid de sulf.

Interpretate în acest sens, datele obținute conduc la concluzia că prin acoperirea orbitalelor π antiliante ale ligandului SO_2 cu orbitalele d neluate ocupate ale ruteniului ordinul legăturii S—O scade, iar cel al legăturii Ru—S crește.

Datele spectrale IR și de raze X preliminare obținute pentru combinațiile $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_2)\text{Br}]\text{Br}$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_2)]\text{Cl}_2$ și $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_2)]\text{Br}_2$ arată că în fiecare caz ligandul SO_2 este coordinat prin sulf.

Vaska și Bath [18] au stabilit că bioxidul de sulf face parte dintre speciile moleculare care formează cu combinația $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ aducți stabili în stare solidă.

În soluție benzenică sau în toluen, această combinație reacționează aproape instantaneu cu bioxidul de sulf gazos (la 25°) conducând la o soluție de culoare verde, din care prin ședere se depun cristale verzi. Substanța astfel obținută este diamagnetică și stabilă la aer. La încălzire pierde bioxid de sulf, conducând la substanța de la care s-a plecat:



Combinația analogă de rodiiu $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ reacționează în soluție cu bioxidul de sulf pentru a da un aduct 1:1 de culoare verde-gălbui $[(\text{SO}_2)\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$, izostructural cu aductul corespunzător de iridiu.

Spectrele IR ale combinațiilor astfel obținute procură o serie de date referitoare la modul de legare al ligandului bioxid de sulf.

Ca și în cazul metal-carbonililor, cu care aceste combinații se aseamănă, este de așteptat ca frecvențele de valență S—O să fie cu atât mai mici cu cât cedarea electronilor π de la metal la ligandul SO_2 are loc într-o măsură mai mare. Cu alte cuvinte, o stare de oxidare joasă și / sau un număr de coordinație mic al atomului metalic central ar fi de așteptat să determine un ordin de legătură S—O mai mic. Datele prezentate în tabela de mai jos ilustrează acest lucru.

Tabela 32

Frecvențele de vibrație (în cm^{-1}) ale ligandului SO_2
în combinații complexe

Combinația	ν_1 (sim.)	ν_2 (asim.)	ν (deform.)
SO_2 , solid	1 147	1 330, 1 308	521
$[\text{RuCl}(\text{SO}_2)(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$	1 100	1 301, 1 278	552
$[\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{SO}_2)(\text{CO})_2]$		1 282	
$[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{SO}_2)(\text{PPh}_3)_2]$	1 057	1 214, 1 188	
$[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{SO}_2)(\text{PPh}_3)_2]$	1 048	1 198, 1 185	559
$[\text{Fe}_2(\text{SO}_2)(\text{CO})_8]$	1 048	1 209	

Alte informații asupra naturii combinațiilor complexe conținând ca ligand bioxid de sulf se pot obține din compararea frecvențelor de deformare ale carbonilului în diverșii aducti ai combinației $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$. Prezența altor liganzi (O_2 , SO_2 , HCl , CH_3J , J_2 , Br_2 , Cl_2) în sfera de coordinare a acestei combinații determină deplasări în frecvența de deformare a monoxidului de carbon către valori mai mari. Mărimea acestei deplasări poate fi privită ca o măsură a gradului de oxidare al combinației inițiale. Pe baza unor astfel de date pare indicat de a formula aductul $[(\text{SO}_2)\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ ca o combinație a iridiului bivalent conținând formal ionul SO_3^- . (În acest caz, diamagnetismul observat ar putea fi interpretat ca rezultând din împerecherea spinului impar al ionului SO_2^- cu acela al iridiului bivalent, de configurație d^7).

La Placa și Ibers [19] au determinat structura cristalină și moleculară a aductului cu bioxid de sulf: $[(\text{SO}_2)\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$.

Rezultatele obținute pe această cale au stabilit că iridiul este pentacoordinat, poliedrul de coordinare fiind o piramidă tetragonală cu cei doi atomi de fosfor trans, atomul de clor și molecula CO, în planul bazei și sulful moleculei SO_2 la vîrf. Caracteristica cea mai interesantă a acestei structuri este legătura Ir— SO_2 . Datele obținute anume, o legătură Ir—S ($2,49 \pm 0,01 \text{ \AA}$) lungă, neplanaritatea grupării Ir— SO_2 , apropierea mai mare decît cea obișnuită a atomului de iridiu de planul bazei conduc la concluzia unei legături slabe a moleculei de SO_2 .

Spre deosebire de aceasta, în combinația $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_2]\text{Cl}$, molecula SO_2 este foarte diferit legată. Configurația acestei combinații este aceea a unui octaedru ușor distorsionat. Distanța Ru—S este numai $2,072 \text{ \AA}$, iar porțiunea Ru— SO_2 este plană.

Diferența mare în lungimea legăturii metal- SO_2 în cele două combinații considerate se reflectă și în geometria proprie moleculei SO_2 .

În concordanță cu legătura Ir—S slabă, în combinația de iridiu, geometria acestei molecule nu diferă mult de la aceea a bioxidului de sulf solid, dar diferă de geometria moleculei SO_2 din combinația de ruteniu.

4. REACȚII DE ADIȚIE ALE COMBINAȚIILOR COMPLEXE

Pentru combinațiile complexe ale unor elemente din grupa a VIII-a, cu configurația d^8 , în general plan-pătrate — ale Pd(II), Ir(I), Rh(I) — ca și pentru unele combinații pentacoordinate — de exemplu, ale ruteniului (0)—, în care ionul metalic central are aceeași configurație d^8 , s-a stabilit proprietatea de a adăuga o varietate de molecule covalente, ca: hidrogen, halogeni, hidracizi, oxigen, iodură de metil, pentru a forma combinații complexe cu configurație d^6 , în general, hexacoordinate. Combinațiile pentacoordinate reacționează cu pierderea unui ligand neutru ca monoxidul de carbon.

Obținerea unor combinații tetracoordinate de iridiu (I) susceptibile de a participa la reacții chimice necunoscute pînă atunci a stimulat în ultima vreme studiul acestor reacții de adiție oxidativă atît din punct de vedere al produșilor obținuți cît și al posibilităților noi pe care le oferă în înțelegerea mecanismului reacțiilor catalitice omogene.

Combinația care a determinat în cea mai mare măsură această dezvoltare $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ obținută de Vaska, arată o reactivitate surprinzătoare față de un număr mare de molecule covalente dintre care unele au fost menționate în capitolele anterioare.

Această combinație prezintă proprietăți deosebit de convenabile pentru cercetarea comportării ei chimice.

În stare solidă este stabilă la aer, de asemenea stabilă din punct de vedere termic; reacțiile acestei combinații reprezintă o adiție la specia tetravalentă, care conduce la formarea combinațiilor octaedrice ale iridiului (III).

Aceste reacții sînt, în general, însoțite de deplasări caracteristice ale frecvenței de valență a grupării CO coordnată.

Combinatia tetracoordinată $[\text{Ir}(\text{P}-\text{P})_2]\text{X}$ (unde $\text{P}-\text{P}$ este bi(1, 2-difenil-fosfină) etan $-\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$) pare să reprezinte al doilea tip de combinație capabilă de a activa în mod omogen în soluție molecule ca H_2 , O_2 , CO etc. și de a forma aducți izolabili și bine definite 1:1, cu toate aceste molecule.

Într-o măsură mai mică, aceeași proprietate a fost semnalată și pentru combinațiile analoge de rodiu, anume $[\text{RhY}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (unde Y este un ligand anionic monodentat) și $[\text{Rh}(\text{P}-\text{P})_2]\text{Y}$.

Studiile efectuate asupra reacțiilor de adiție oxidative ale combinațiilor complexe d^8 conduc la concluzia că în grupa a VIII-a, tendința de formare a aducților stabili cu configurația d^6 crește de la elementele primului șir la cel de-al 3-lea și de la dreapta la stînga.

În felul acesta, cea mai mare tendință de a participa la astfel de reacții se poate prevedea pentru combinațiile de Ir(I), Ru(0) și Os(0).

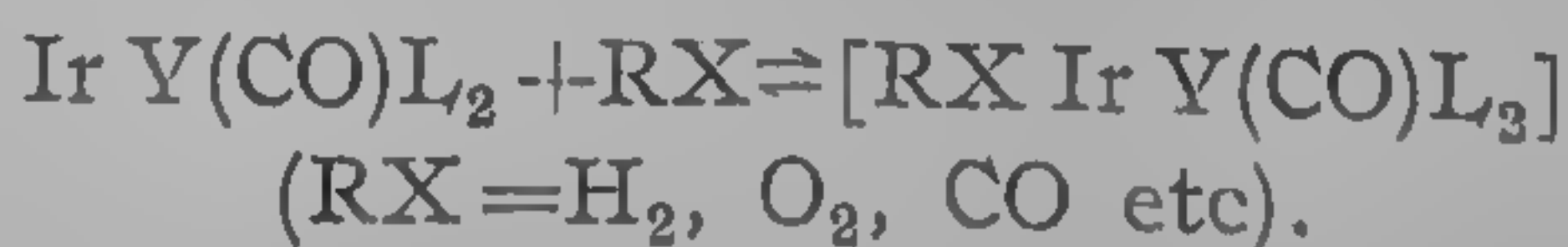
Cercetarea acestor reacții de adiție își are originea în ideea că astfel de combinații în care ionul metalic central se găsește într-o stare de valență joasă și este coordinativ nesaturat, se comportă ca baze chiar față de un astfel de „acid slab”, cum este molecula de hidrogen.

Din compararea stabilităților de disociere ale aducților celor două combinații $[\text{Ir}(\text{P}-\text{P})_2]\text{Cl}$ și $[\text{IrXCO}(\text{PPh}_3)_2]$ se ajunge la concluzia că în prima combinație, iridiul pare a fi într-o stare de valență ceva mai joasă, adică chelatul respectiv este un reducător sau bază mai puternică decît în cea de-a doua combinație.

Reacțiile de adiție ale combinației $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ — de altfel cele mai studiate — cu molecule covalente, ca etilena, CO, SO_2 etc. au condus la produși de adiție reversibili, în care moleculele respective rămîn nedisociate. Pe lîngă acestea au fost studiate și reacțiile de adiție ale moleculelor heteronucleare care disociază și care conduc la combinații complexe hexacoordinate.

Proprietatea combinațiilor de tipul celor indicate mai sus de a reacționa reversibil cu molecule covalente ca H_2 , O_2 , CO, etilenă, NO, SO_2 , prezintă o importanță considerabilă. Această proprietate a condus la ideea că speciile activate în cataliză, inaccesibile unei observații directe sau sigure își pot găsi modele stabile printre compușii de coordinație ai metalelor tranziționale.

Pentru a stabili factorii care determină reversibilitatea acestor reacții, Vaska (1967) întreprinde un studiu sistematic comparativ asupra reacțiilor de adiție de forma generală:



Cercetările efectuate au urmărit în primul rînd să stabilească o corelație între reversibilitatea reacțiilor de acest tip și natura moleculei RX, care se adîionează. Pentru aceasta au fost comparate stabilitățile relative față de disociere ale unei serii de aducți ale aceleiași combinații complexe — în general ale $[\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_2]$ — cu diferite molecule RX. Rezultatele obținute

arată că, în general, stabilitatea aductului pare să fie proporțională cu afinitatea pentru electroni sau „aciditatea” moleculei adiționate.

„Aciditatea” unor molecule ca H_2 și O_2 poate fi înțeleasă în sensul acoperirii în procesul „activării” a orbitalelor antiliante vacante sau parțial vacante ale acestor molecule cu orbitalele ocupate ale metalului.

Cînd legătura $R-X$, în molecula care se coordinează este relativ slabă, aceasta poate disocia cu formarea a două legături $R-M-X$, ceea ce conduce la aducți hexacoordinați ca în cazul moleculelor H_2 , HCl , Cl_2 și specii înrudite. Pentru moleculele care conțin legături multiple ca O_2 , C_2H_4 și CO , s-a stabilit că adiția conduce numai la o reducere parțială a ordinului legăturii lor, aducții formați reprezentînd combinații complexe formal pentacoordinate.

Rezultatele obținute referitor la măsura în care combinația complexă însăși și diferenții ei componenți contribuie la reversibilitatea acestor reacții conduc la concluzia generală menționată mai sus, și anume: mărimea transferului de electroni la molecula adiționată și stabilitatea față de disociere a aductului sînt proporționale cu bazicitatea combinației complexe care reacționează.

„Bazicitatea” unei combinații tetracoordinate de tipul celor indicate mai sus este, în general, o proprietate la care contribuie mai mulți factori.

Sisteme ușor reversibile par să fie acelea pentru care liganzii pot funcționa atît ca donori cît și ca acceptori, adică sisteme ai căror liganzi să poată compensa cel puțin parțial, modificarea reversibilă a densității de electroni, care se produce la ionul metalic central, în cursul unei astfel de reacții.

Examinarea din acest punct de vedere a sistemelor reversibile cunoscute arată că liganzii respectivi — trifenil-fosfina, $SnCl_3^-$, porfirina etc. — sînt atît donori σ cît și acceptori π .

Pe lîngă oxigen și bioxid de sulf, reacții menționate mai sus, combinația $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ reacționează reversibil în soluție în condiții normale cu monoxidul de carbon [20], o moleculă pe atom metalic, conform reacției $[IrCl(CO)(PPh_3)_2] + CO \rightleftharpoons [(CO)IrCl(CO)(PPh_3)_2]$.

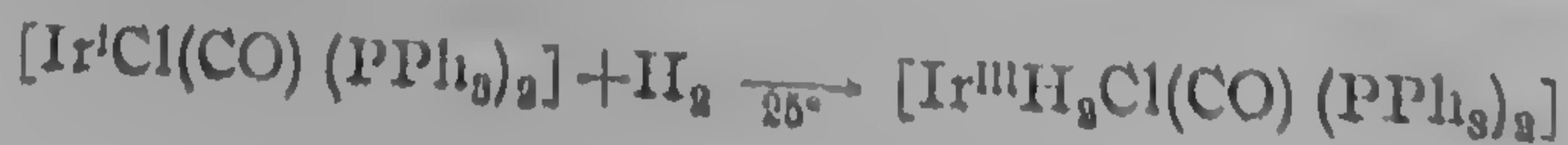
Pe lîngă oxidarea reversibilă, această proprietate constituie altă analogie între sistemul $[IrClCO(PPh_3)_2]$ și transportorii de oxigen naturali.

Aductul $[(CO)IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ pare a fi stabil în atmosferă de oxid de carbon atît în stare solidă cît și în soluție. La aer are loc atît reacția inversă celei indicate mai sus cît și o reacție a acestuia cu oxigenul.

Datele spectrale IR conduc la concluzia că în combinația $[(CO)IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ legătura metal—CO este de același tip ca cea găsită în carbonilul metalic.

Rezultatele obținute referitoare la această reacție de adiție reversibilă contribuie la înțelegerea naturii intermediarilor în reacțiile catalitice în care monoxidul de carbon este un reactant.

Complexul lui Vaska adiționează, de asemenea, hidrogen molecular, conform reacției



Analiza elementară, determinările de greutate moleculară, spectrul IR, caracterul de neelectrolit, diamagnetismul și reacțiile combinației astfel obținute conduc la concluzia că aceasta este cel mai bine formulată ca o dihidrură moleculară a iridiului trivalent (21).

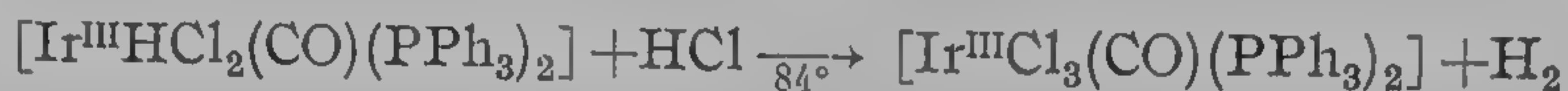
Cu deuteriu se obține combinația corespunzătoare: $[\text{IrD}_2\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$.

Dihidrura este stabilă în aer, dar e sensibilă la lumină. Reacționează cu acidul clorhidric (în eter) pentru a da hidrogen molecular conform reacției:

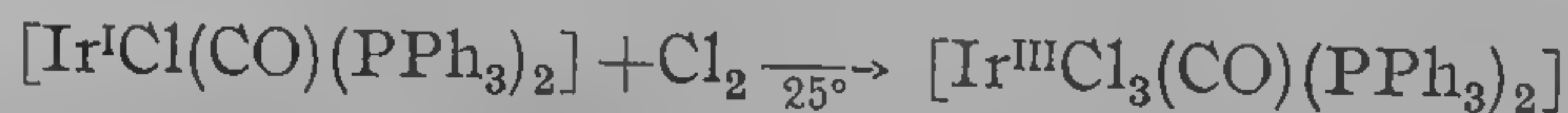
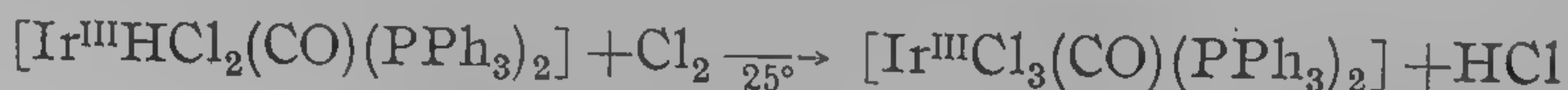


Monohidrura astfel obținută reprezintă aceeași combinație ca cea obținută prin adăugarea directă a acidului clorhidric la $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$.

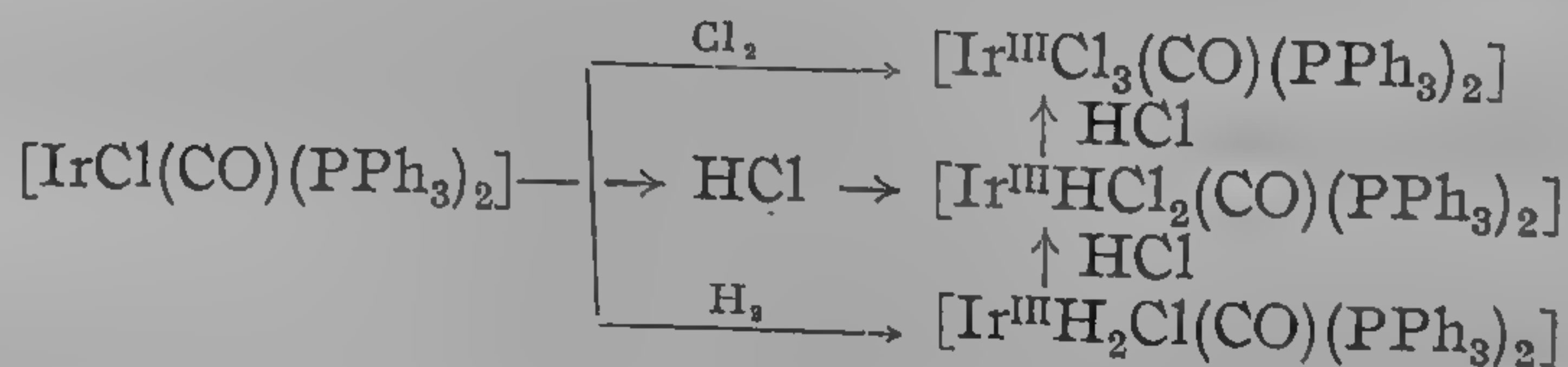
Aceasta înseamnă că ultima reacție poate fi descrisă ca o oxidare formală a iridiului monovalent la iridiu trivalent. Acest lucru este confirmat și de o serie de alte reacții, și anume: o suspensie din combinația $[\text{IrHCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ refluxată cu o soluție saturată de acid clorhidric în 1, 2-dimetoxietan conduce la o triclora-combinație respectivă, conform reacției:



Aceeași combinație poate fi, de asemenea, obținută prin reacțiile:

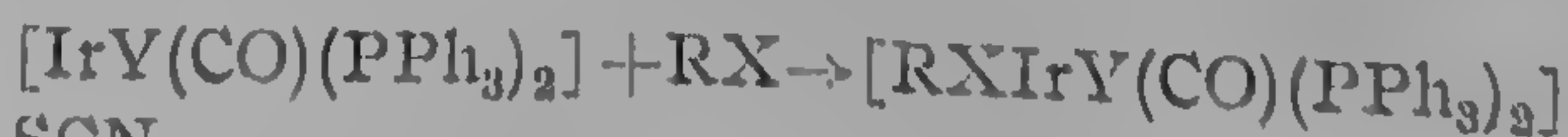


Relațiile între reacțiile descrise mai sus pot fi reprezentate schematic:



Echivalența moleculelor H_2 , HCl și Cl_2 în reacțiile primare menționate mai sus, arată că acestea trebuie să fie considerate ca niște acizi Lewis, adică specii care acceptă electroni de la iridiu monovalent pentru formarea legăturii covalente.

Pentru elucidarea mecanismului reacțiilor de adiție oxidativă ale moleculelor heteronucleare, Vaska [22] a întreprins un studiu asupra adiției hidracizilor în stare gazoasă la combinația *trans*- $[\text{IrY}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ solidă, conform reacției

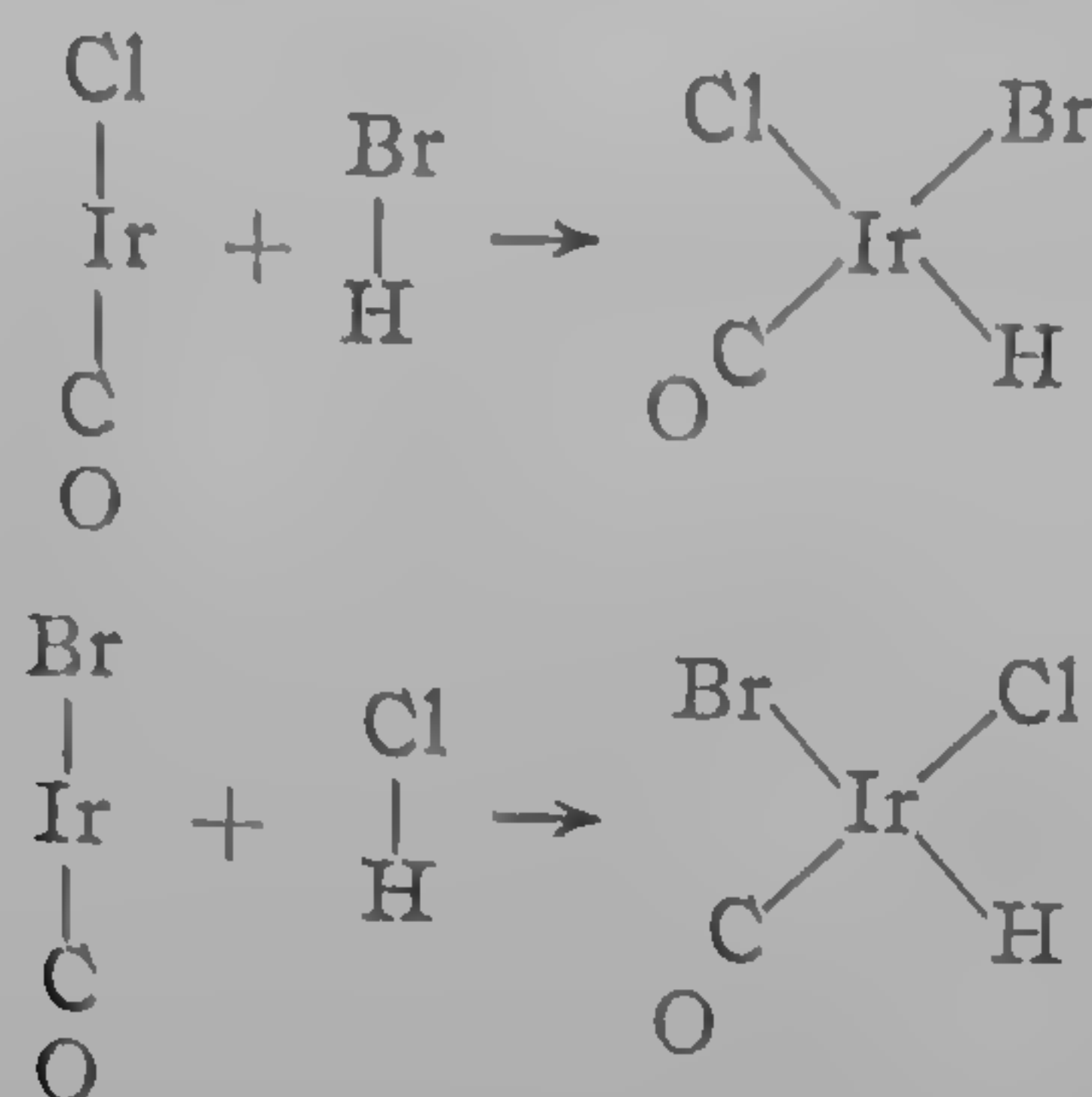


$\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{SCN}$

$\text{RX} = \text{HF}, \text{HCl}, \text{DCl}, \text{HBr}, \text{H}_2\text{S}$

Structurile moleculare ale aductilor hexacoordinați astfel obținuți au fost stabilite pe baza spectrelor lor de vibrație.

Pe baza acestor date s-a ajuns la concluzia unei adiții stereospecifice a hidracizilor la combinația complexă. Astfel molecula HX se adăunează în poziție cis, în așa fel încît hidrogenul ocupă poziția trans față de halogenul inițial (Y):



(cele două molecule de fosfină care nu sînt indicate, sînt normale la planul hîrtiei).

Acest mecanism este confirmat de frecvențele vibrației de valență Ir—Cl. În concordanță cu efectul trans mare al ligandului hidrogen, banda de la circa 267 cm^{-1} este atribuită frecvenței $\nu_{\text{Ir—Cl}}$, pentru clorul situat în trans față de hidrogen. Această bandă apare numai în spectrele aducțiilor combinației $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$.

O altă combinație pentru care — după cum s-a mai menționat — s-a stabilit o reactivitate mare față de o varietate de molecule covalente este $[\text{Ir}(\text{P—P})_2]\text{Cl}$.

Cu monoxidul de carbon, această combinație reacționează reversibil pentru a forma un aduct pentacoordinat:



stabil în stare solidă. Alte specii pentacoordinate se obțin prin reacția acestei combinații cu molecule ca PF_3 , NO și SO_2 . În exces, bioxidul de sulf și oxidul de azot conduc la compuși hexacoordinați:



Ultima combinație rezultă prin reacția cu un exces de NO în aer.

Hidracizii în stare gazoasă și halogenii reacționează aproape instantaneu cu combinația în stare solidă, conducînd la formarea aducțiilor respectivi hexacoordinați:



în care hidrogenul este situat probabil în poziție trans față de halogenul coordonat.

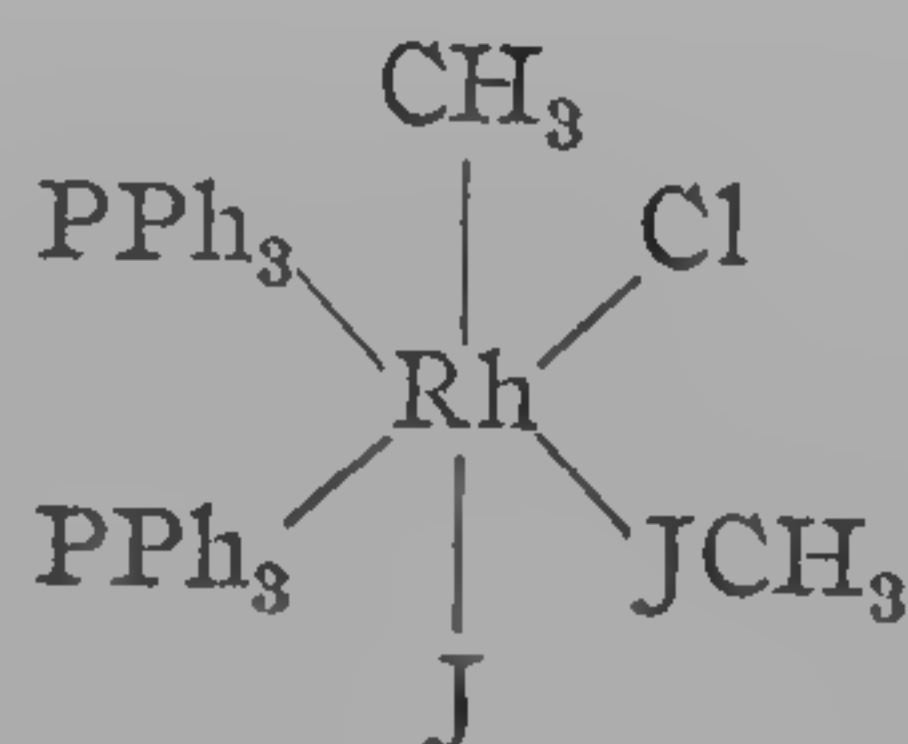
Halogenuri metalice și organice ca și pseudohalogenuri sînt alte tipuri de molecule covalente care pot fi ușor adăugate la această combinație.

Combinația $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ adăunează, de asemenea, o serie de molecule covalente [23]. O particularitate neobișnuită a acestei combinații o constituie proprietatea ei de a disocia în soluție, pentru a forma specii formal tricoordinate, coordinativ nesaturate $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2$.

Spre deosebire de combinațiile complexe d^8 , plan-pătrate menționate mai sus, care participă la reacții de adiție electrofile, datorită poziției de coordonare vacante, speciile $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2$ pot acționa atît ca electrofili cît și ca nucleofili. Această funcție dublă are probabil un rol important în comportarea catalitică a combinației $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$.

Interacția speciilor $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2$ cu molecule RX poate să conducă astfel fie la compuși pentacoordinați, fie, în cazurile în care solventul sau o altă grupare funcțională a moleculei adăugate ocupă a șasea poziție de coordonare, la combinații octaedrice.

Cu iodura de metil s-a obținut combinația cu compoziția $(\text{PPh}_3)_2\text{RhMeClI}$, MeJ . Datele de r.m.n. indică prezența a două grupe metil diferite din punct de vedere chimic, una legată direct la rodiu, iar cealaltă coordonată ca o iodură de metil. Structura probabilă a acestei combinații poate fi reprezentată prin formula:



sau un izomer al acesteia.

În stare solidă, combinația este diamagnetică și stabilă la aer, în soluție de solvenți organici se descompune însă încet.

Cu clorura de alil se obțin doi produși cu aceeași compoziție, anume $(\text{PPh}_3)_2\text{RhCl}(\text{C}_3\text{H}_5)$. Ambele combinații sînt diamagnetice și stabile la aer în stare solidă.

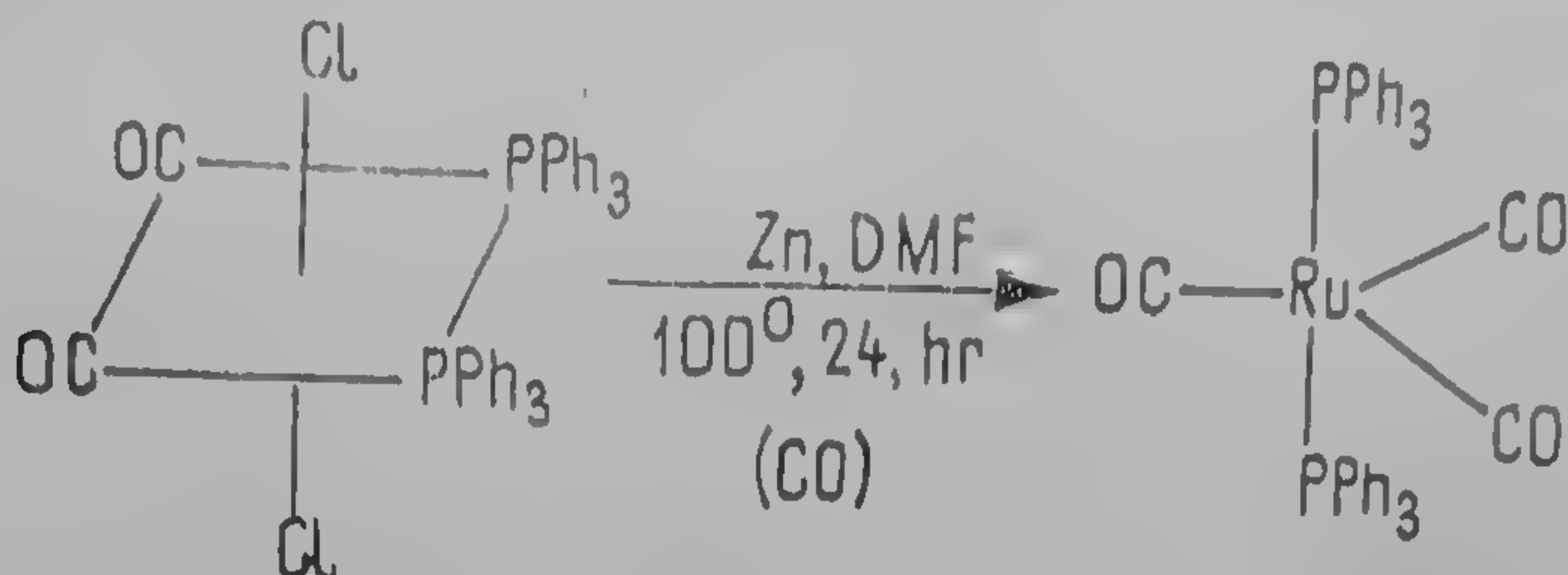
Spectrele de r.m.n. arată că într-un compus gruparea alil este π -legată, în timp ce în al doilea este σ -legată.

În diclormetan $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$ absoarbe oxigen molecular, conducînd la substanța cristalină $(\text{PPh}_3)_2\text{Rh}(\text{O}_2)\text{Cl}$. Liganzi ca CO deplasează oxigenul pentru a da $(\text{PPh}_3)_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$.

Prin acțiunea acidului clorhidric gazos asupra soluțiilor de $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$ în cloroform se obține combinația $(\text{PPh}_3)_2\text{RhHCl}_2$, de culoare galbenă, care cu etilenă sau acetilenă conduce la combinațiile etil și vinil corespunzătoare ale rodiului (III). Reacții asemănătoare au loc și cu alte hidrocarburi nesaturate.

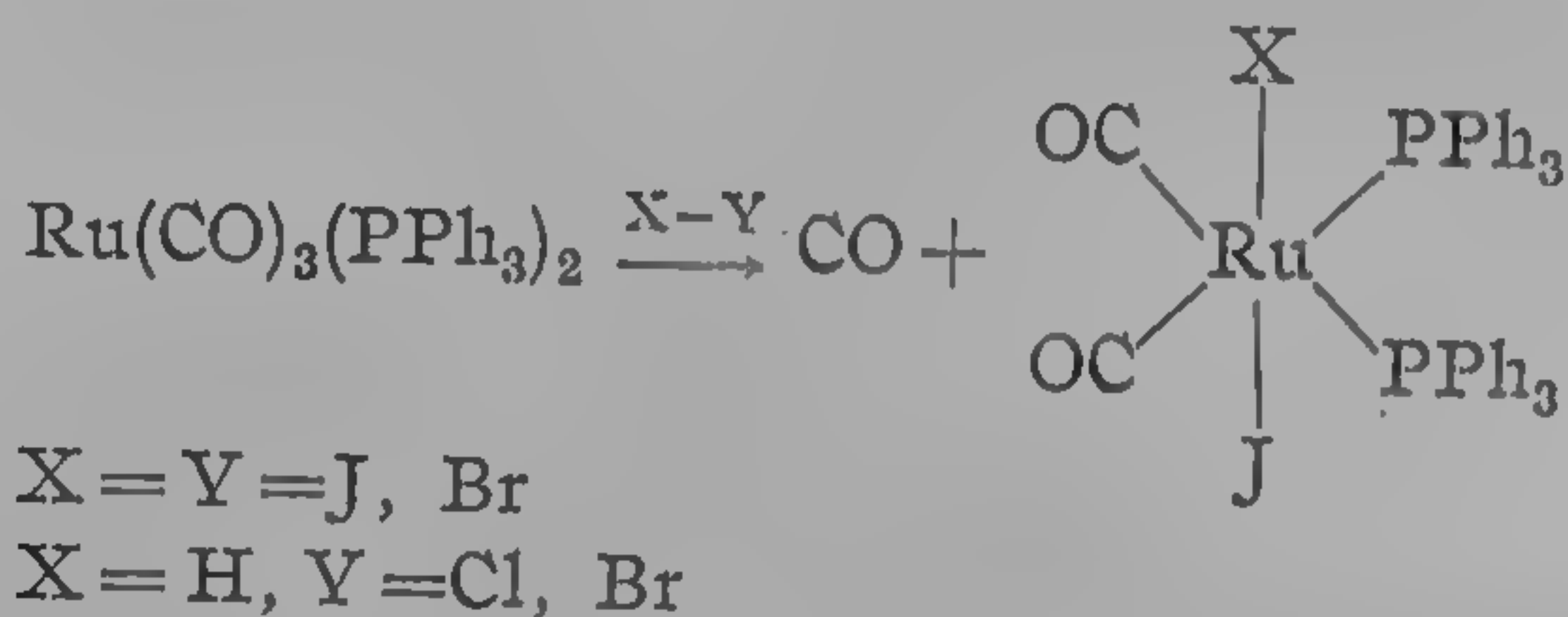
Reactivitatea anticipată, pentru combinațiile complexe ale ruteniului și osmîinului zerovalent, a condus la studiul reacțiilor de adiție oxidativă ale unei combinații de ruteniu de acest tip.

Combinăția folosită în acest scop [24] este obținută prin reducerea cu pulbere de zinc în DMF, în prezență de monoxid de carbon a combinației $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ conform reacției:



Structura de bipiramidă trigonală cu moleculele CO în planul ecuatorial atribuită acestei combinații este confirmată de prezența unei singure frecvențe de valență carbonil la 1895 cm^{-1} .

După cum s-a prevăzut, această combinație participă la o serie de reacții de adiție oxidativă, cu pierderea unei molecule de monoxid de carbon, conform reacției



Alte specii care adăunează la această combinație sînt halogenurile de mercur și iodura de metil. În aceste cazuri se formează legături Hg—Ru, respectiv C—Ru.

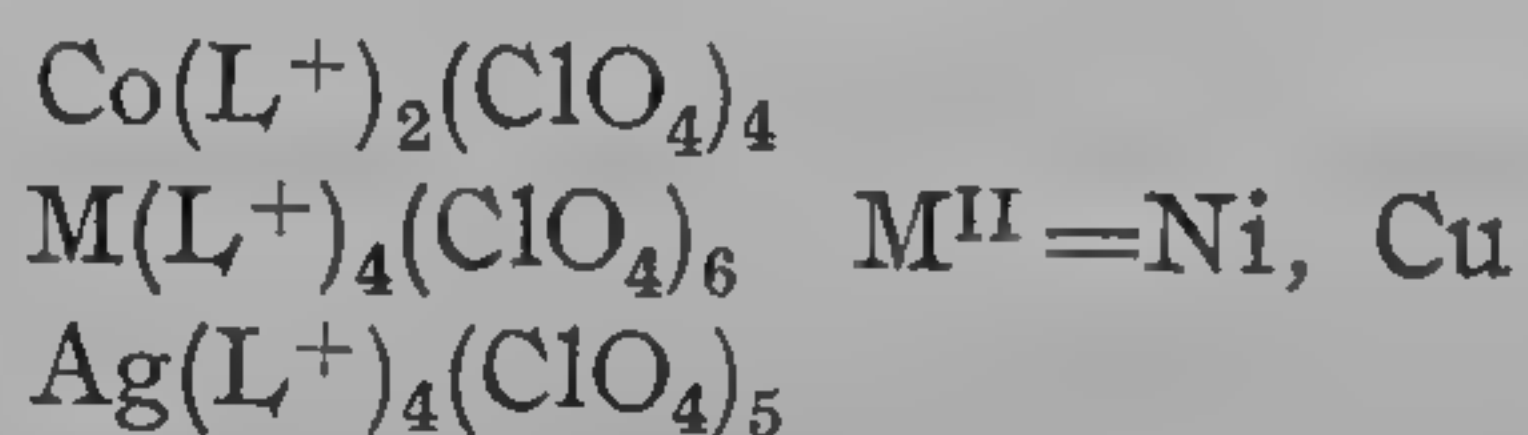
5. COMBINAȚII COMPLEXE CU LIGANZI CATIONICI

Qnagliano și colaboratorii [25] au întreprins un studiu sistematic asupra proprietăților donoare ale unor liganzi încărcăți pozitiv (cationici), ca: β -amino-etiltrimetilamoniu $[(\text{CH}_3)_3^+\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]$ ($\beta\text{-I}^+$), γ -amino-propil trimetilamoniu $[(\text{CH}_3)_3^+\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]$ ($\gamma\text{-I}^+$) și N-alehil trietilendiamoni (L^+).

Studiul capacității de coordonare a liganzilor cationici prezintă un interes multiplu. În asemenea sisteme pot fi puse în evidență aspecte noi ale interacției electronice în sfera de coordonare; o interacție puternică între atomul încărcat și atomul donor poate să determine o modificare bruscă în capacitatea de legare și să conducă la combinații complexe de tip neobișnuit. Pe de altă parte, combinațiile conținând astfel de liganzi s-ar caracteriza printr-o sarcină pozitivă neobișnuit de înaltă.

Combinațiile complexe obținute cu liganzii β - L^+ și γ - L^+ sînt analoge în ceea ce privește stoichiometria și configurațiile lor sterice, cu acelea ale aminelor primare alifatică cu lanț scurt. Astfel, cobaltul și nichelul bivalent formează combinații hexacoordinate cu configurație octaedrică, de tip spin-liber; zincul, cadmiul și paladiul bivalent formează combinații tetra-coordinate, ultima avînd o structură plan-pătrată. Cu alte cuvinte, sarcina pozitivă la gruparea amoniu tetrasubstituită nu împiedică prin ea însăși proprietățile donoare ale grupării amină primară.

Cu cel de-al treilea ligand cationic N-alchiltrietilendiamoniu (L^+) s-au obținut — în funcție de natura anionului — tipuri diferite de combinații. Astfel, halogenurile metalelor tranziționale formează cu halogenurile acestui cation, combinații de forma $M(L^+)X_3$ (unde $M^{II} = Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Pt$; $X = Cl^-, Br^-, J^-$); azotatul L^+NO_3 formează cu azotați metalici combinații asemănătoare, $M(L^+)(NO_3)_3$. Din reacția între perclorați metalici și percloratul cationului L^+ , $L^+ClO_4^-$ au fost obținute următoarele combinații:



Datele magnetice și spectrale indică coordinarea cationului la ionul metalic central. Această formulare este confirmată și de faptul că în cazul cationului N, N' — metilat (L^{2+}) ca și al cationului chinuclidinium (L_q^+) nu se observă formarea unor compuși asemănători cu sărurile metalice respective.

Spre deosebire de gruparea L^+ , în care unul din atomii de azot este încă liber pentru a acționa ca atom donor, și care se comportă ca un ligand formînd cu ionii metalici combinații stabile, grupările L^{2+} și L_q^+ se comportă simplu ca niște cationi.

COMBINAȚII COMPLEXE CATALIZATORI ÎN REACȚIILE DE HIDROGENARE

Obținerea și caracterizarea combinațiilor complexe ale metalelor tranziționale conținând ca ligand ionul de hidrogen a deschis perspective noi în chimia coordinativă. O importanță deosebită din acest punct de vedere prezintă studiul relației acestor combinații cu reacțiile de hidrogenare catalitică.

În procesele de hidrogenare catalitică ale compuşilor nesaturați — atât în sisteme omogene cât și eterogene — au fost propuse ca intermediari specii în care se stabilesc legături metal tranzițional-hidrogen. Acest lucru e justificat pe de o parte, de proprietatea hidrurilor complexe de a adăuna olefine pentru a forma combinații de tipul alchil-metalice, iar pe de altă parte de faptul că pentru sistemele destul de complicate cobalt (II) — cian, care acționează drept catalizator de hidrogenare omogenă ca și pentru alte sisteme s-a stabilit prezența unei specii conținând hidrogen.

Activitatea catalitică este, în general, legată de prezența la atomul metalic central a unor orbitale vacante de energie joasă — în special orbitale cu un grad mare de caracter *d* — care pot forma cu ionul de hidrogen legături slabe prin acceptare de electroni de la acesta. Caracterul acestor legături și prin urmare activitatea catalitică a combinațiilor complexe este în mare măsură afectată de natura celorlalți liganzi prezenți în sfera de coordonare a combinației considerate.

După cum a observat Halpern, barierele de activare mari care reflectă energia de disociere mare a moleculei de hidrogen (circa 103 kcal/mol) pot fi parțial învinse prin folosirea hidrurilor complexe ale metalelor tranziționale drept catalizatori.

În literatura de specialitate sînt semnalate multe studii asupra hidrogenării omogene în prezența unor astfel de catalizatori.

Astfel, Halpern și colaboratorii [26] relatează hidrogenarea în condiții omogene a unor compuşii olefinici ca acizii maleic, fumaric și acrilic, folosind drept catalizatori combinații de tipul clororutenăți (II).

Mecanismul după care are loc această hidrogenare, presupune formarea în prima etapă — a unei combinații Ru (II) — olefină care reacționează apoi cu hidrogenul, adică



Formarea unei combinații 1:1, între ruteniu bivalent și substanța organică, a fost confirmată spectrofotometric pentru cazul acidului maleic.

Formarea unei astfel de combinații în sistemele considerate activează compusul olefinic stabilizând în același timp ruteniul bivalent față de reducere sau disproporționare.

Unul dintre catalizatorii cu multiple posibilități de aplicare, dar care are dezavantajul de a fi solubil numai în apă, este sistemul Co (II)-cian; care permite reducerea legăturilor duble conjugate, dar nu afectează legăturile etilenice izolate.

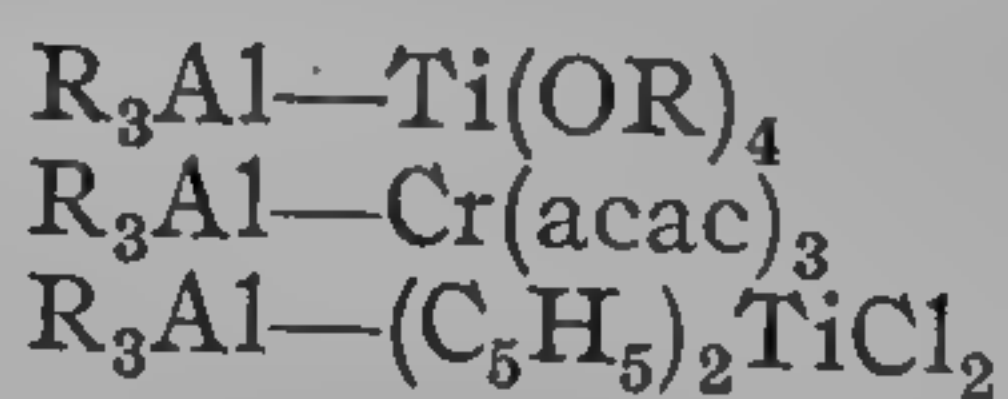
Absorbția hidrogenului molecular de către soluția apoasă conținând ionul $[\text{Co}(\text{CN})_3]^{3-}$ a fost semnalată încă în 1942, de către Iguchi. Relativ recent s-a stabilit că specia care se formează în acest sistem este $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$.

Kwiatek și colaboratorii [27] au studiat hidrogenarea catalitică a unei varietăți de substanțe organice, folosind drept catalizator această combinație a cobaltului bivalent în soluție apoasă.

Tipurile de substanțe organice care au fost reduse pe această cale, cuprind diene alifatice, olefine aromatice conjugate, acizi α , β nesaturați și aldehide, 1, 2-dicetone și azoxi compuși.

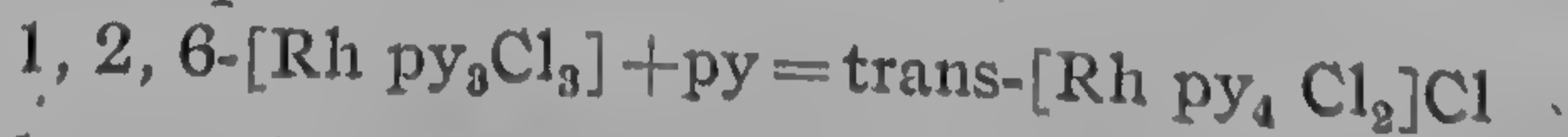
Rezultatele obținute arată nu numai că acest catalizator este specific față de tipul grupării funcționale reduse, dar este sensibil la alte particularități structurale ale moleculelor respective.

Sloan și colaboratorii [28] descriu o serie de combinații ale metalelor tranziționale conținând derivați organometalici, deci combinații cu legături metal-metal, care au proprietatea de a fi catalizatori solubili pentru hidrogenarea olefinelor. S-a stabilit că metalele tranziționale din grupele IV—VIII, mai ales sub forma de acetilacetonati sau alcoxizi sînt activi cînd sînt combinați de preferință cu un compus trialchil-aluminiu. Cu sisteme de catalizatori ca:



au fost hidrogenate olefine mono-, di-, tri- și tetrasubstituite.

Pornind de la constatarea că multe sinteze care constau în înlocuirea nucleofilă a ionilor halogeni coordinați la rodiu trivalent cu liganzi donori de azot, ca, de exemplu:

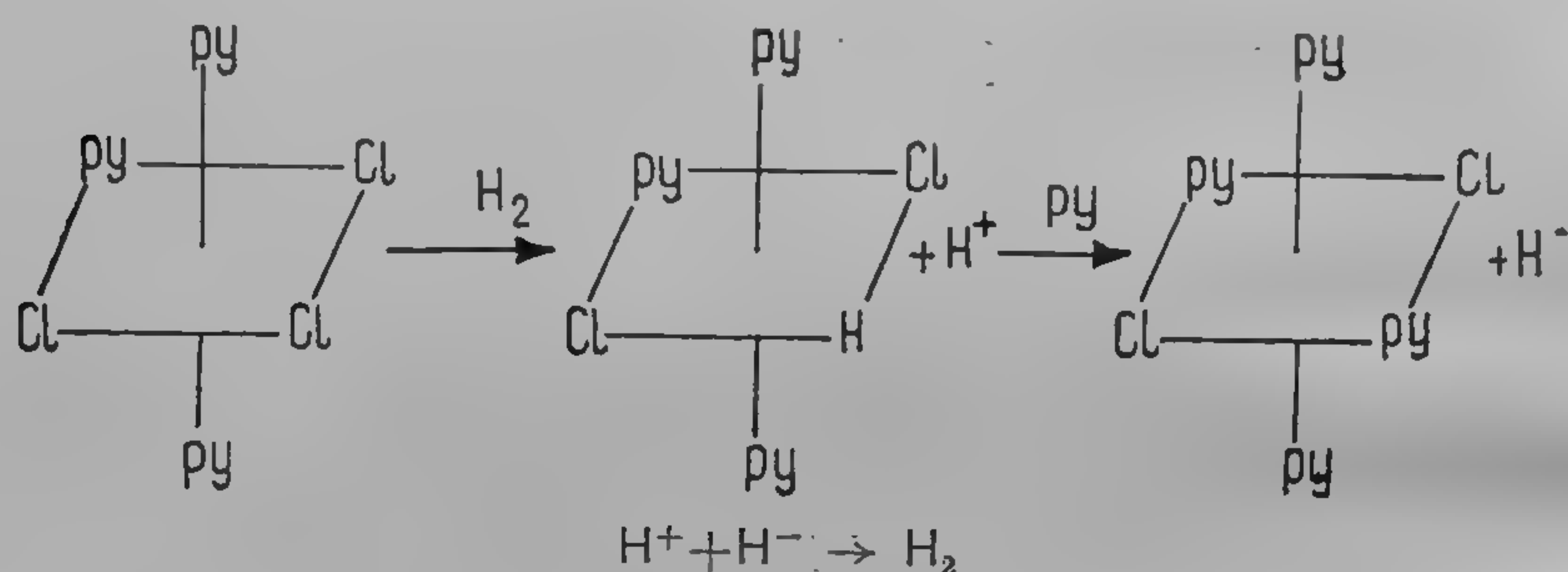


sînt catalizate de agenți reducători capabili să formeze ioni de hidrogen ca acidul pirofosforos, Wilkinson și colaboratorii [29] stabilesc proprietatea

combinațiilor complexe ale rodiului (III) de a activa hidrogenul molecular.

Autorii menționați stabilesc că reacția indicată mai sus este catalizată în mod foarte eficient la temperatura camerei și la presiune atmosferică, sau mai mică, de hidrogenul molecular. Aceasta constituie o metodă foarte simplă de preparare a combinației *trans*-[Rh py₄Cl₂]Cl, care practic se reduce la tratarea unei soluții apoase de piridină a triclorurii de rodiu cu hidrogen molecular.

Pentru această reacție, autorii propun următoarea schemă



O cataliză omogenă asemănătoare s-a observat și pentru reacția de acvativare a triclorurii de rodiu.

Tratată cu hidrogen molecular la presiune de o atmosferă și temperatura camerei, soluția apoasă roșie a acestei sări devine repede galbenă. Produsul astfel obținut este combinația *trans*-[Rh(H₂O)₄Cl₂]⁺. Pentru această reacție, autorii presupun un mecanism asemănător celui indicat mai sus; procesul catalizat fiind în aceste condiții înlocuirea clorului cu apă.

Rezultate asemănătoare au fost obținute și în cazurile în care solventul a fost metanol.

Presupunerea că intermediarul, responsabil pentru aceste reacții catalitice este o hidrură complexă, este confirmată de observația că soluții de triclorură de rodiu sau 1, 2, 6-[Cl₃Py₃Rh] în etanol, conținând 1-hexenă, absorb la temperatura camerei și la presiune de o atmosferă, hidrogen molecular, olefina fiind convertită la *n*-hexan.

În scopul de a obține un sistem mult mai stabil față de reducerea la metal și mult mai eficient din punct de vedere catalitic decât cele ce utilizează piridina, Wilkinson și colaboratorii [30] au studiat din acest punct de vedere combinațiile complexe ale rodiului cu liganzi acceptori π mai puternici ca fosfinele și arsinele terțiare.

Astfel folosind drept catalizator combinația [(PPh₃)₃ClRh], autorii menționați mai sus au demonstrat legătura care există între formarea hidrurii și hidrogenarea omogenă, adică prezența hidrurilor complexe ca intermediari în reacțiile de hidrogenare omogenă ale olefinelor și acetenelor.

În soluție etanol-benzen, la 25° și presiuni mai mici sau egale cu o atmosferă, combinația [(Ph₃P)₃ClRh] (care se obține prin acțiunea PPh₃ în exces

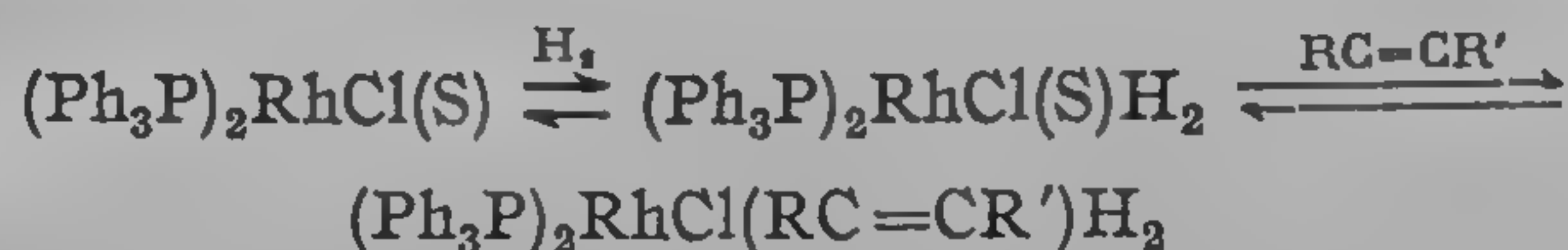
asupra soluțiilor alcoolice ale triclorurii de rodiu, fosfină acționând atât ca agent de complexare cât și ca agent de reducere, este un catalizator extrem de rapid pentru reducerea compuşilor conținând legături duble sau triple.

Deși în detaliu mecanismul acestor reacții este încă neclar, cercetările efectuate au condus la câteva rezultate importante.

Astfel, determinările de greutate moleculară au stabilit că în soluție combinația $(PPh_3)_3RhCl$ disociază punând în libertate fosfină și o specie solvatată de forma generală $(Ph_3P)_2RhCl(S)$ (solvatarea axială cu formarea combinației $(Ph_3P)_2RhCl(S)_3$ este în realitate mult mai probabilă.)

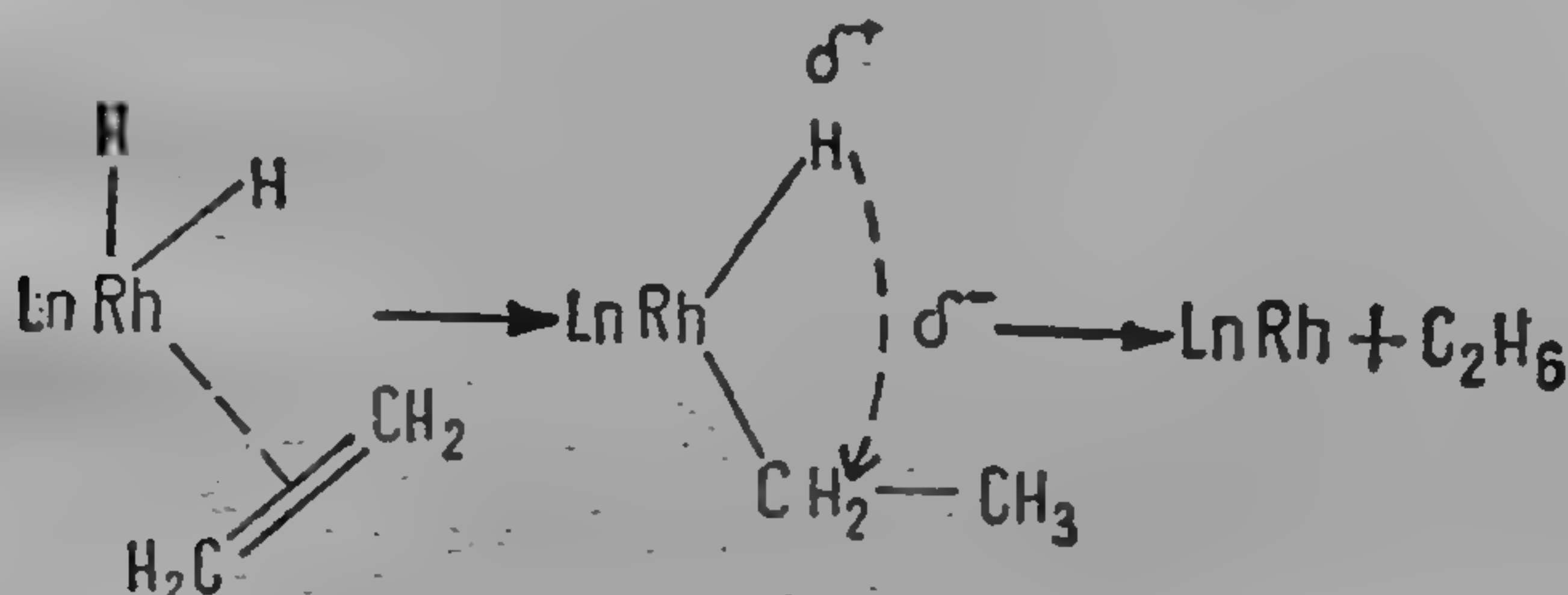
Labilitatea unei molecule de fosfină este pusă în evidență și prin reacția imediată a soluțiilor acestei combinații cu monoxidul de carbon, pentru a forma combinația $(Ph_3P)_2RhCl(CO)$, care funcționează drept catalizator de hidrogenare omogenă foarte slab.

Specia activă principală $(Ph_3P)_2RhCl(S)$ participă la echilibre labile de forma:



Prin deplasarea solventului devine disponibilă o poziție pentru coordonarea olefinei sau acetilenei.

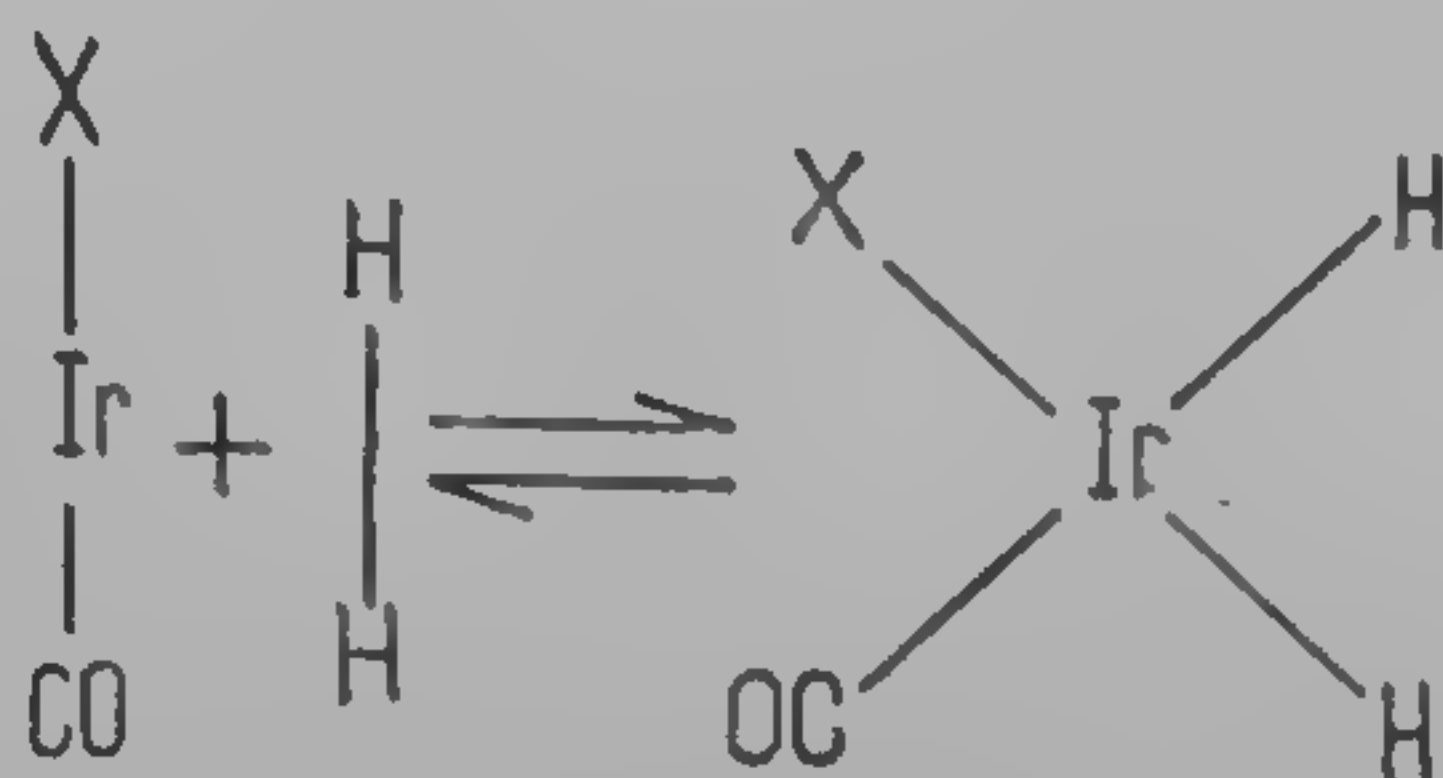
Modul exact în care hidrogenul este transferat la olefină este nesigur, deși pare foarte probabil ca în acest sistem transferul să aibă loc la un singur atom metalic. În aceste condiții, hidrogenarea ar putea fi reprezentată ca



Vaska și Rhodes [31] stabilesc proprietatea combinațiilor plan-pătrate ale rodiului și iridiului monovalent de formă *trans*- $[MXCO(Ph_3P)_2]$ ($M=Ir, Rh$, $X=halogen$) de a cataliza reacția etilenei, propilenei și acetilenei cu hidrogenul molecular. Aceste reacții au loc în soluție de benzen sau toluen, la presiuni subatmosferice ale gazelor care reacționează și la temperaturi relativ joase ($40-60^\circ C$).

Spre deosebire de catalizatorii de hidrogenare omogenă menționați mai sus, catalizatorii descriși de Vaska și Rhodes reprezintă sisteme bine definite și caracterizate prin proprietățile și structura lor.

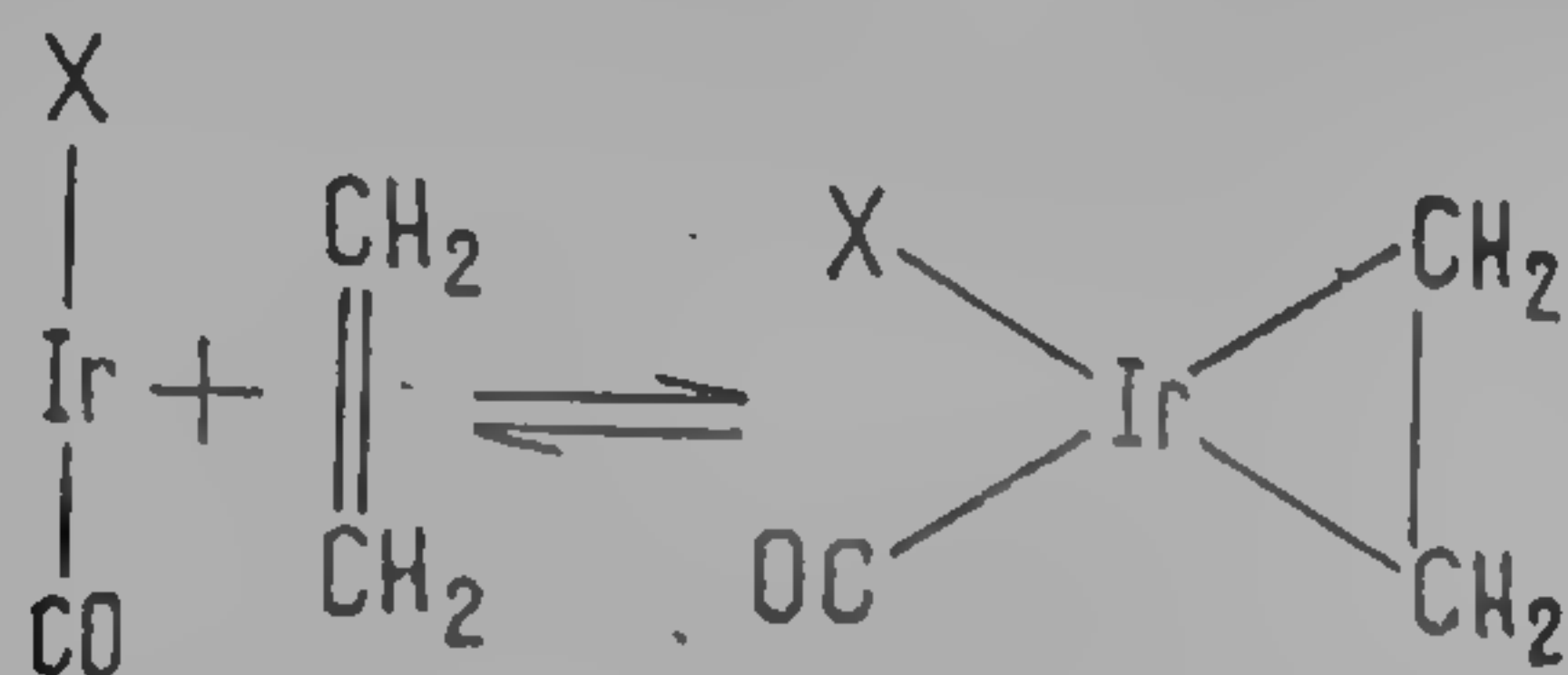
Combinațiile de iridiu de forma indicată mai sus reacționează reversibil cu hidrogenul, conducând la aducți de forma $[\text{H}_2\text{IrX}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ conform reacției



(cele două molecule de fosfină, trans una față de alta, neindicate în figură sînt normale la planul hîrtiei).

Configurația aducților cu hidrogen a fost stabilită prin măsurători IR și r.m.n.

Combinațiile de iridiu de tipul indicat mai sus, reacționează, de asemenea, reversibil în condiții ambiante cu etilena, acetilena și alte molecule nesaturate:

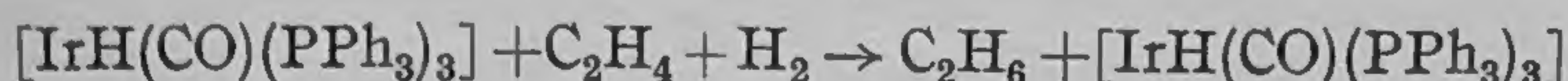


Măsurătorile volumetrice referitoare la absorbția etilenei de către soluția în toluen a combinației $[\text{IrJ}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (la 26° și 700 mm), indică formarea unui aduct incolor, presupus a fi $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{IrJ}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$. Deși compușii de adiție n-au putut fi izolați datorită disocierii lor rapide în absența unui exces de substrat, structura aducților cu etilenă — indicată mai sus, — a fost atribuită prin analogie cu structura combinației corespunzătoare cu oxigen $[\text{O}_2\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$.

Folosind drept catalizator combinația $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2]$, randamentul de etan obținut din etilenă și hidrogen a fost de 40% la 60° . În prezența combinației $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ drept catalizator s-a observat o conversie mai slabă.

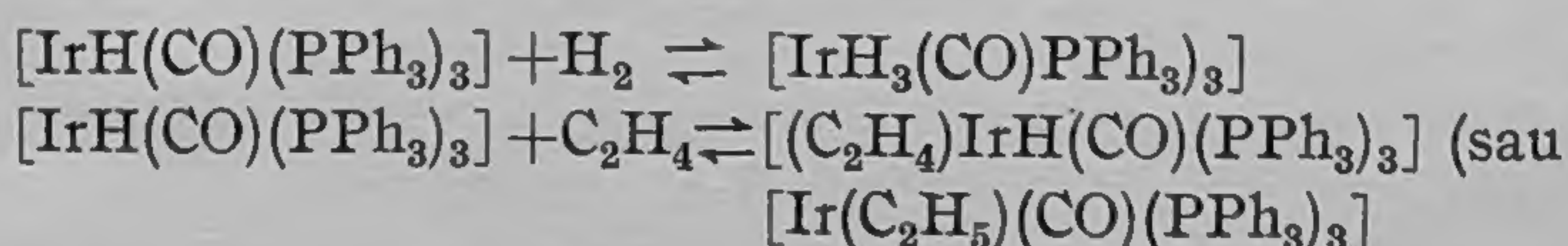
Efectuînd un studiu sistematic asupra hidrogenării catalitice omogene a moleculelor nesaturate, în prezența combinațiilor complexe drept catalizatori, Vaska [32] propune o anumită corelație între configurația hidrurilor complexe și procesele de hidrogenare. Pe baza unor date care vor fi expuse succint în cele ce urmează el ajunge la concluzia că pentru compararea și prevederea comportării catalitice a combinațiilor complexe ale aceluiași metal sau a unor metale diferite, este important să se aprecieze atît stabilitățile relative ale configurațiilor lor electronice și stereochemice cît și acelea ale aducților lor activi.

Pe lângă combinația de iridiu tetracoordinată menționată mai sus, proprietatea de a cataliza hidrogenarea etilenei în condiții ambiante, a fost stabilită și pentru altă combinație a aceluiași element (d^8) cu structură bipiramidă trigonală, anume $[\text{IrH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$.



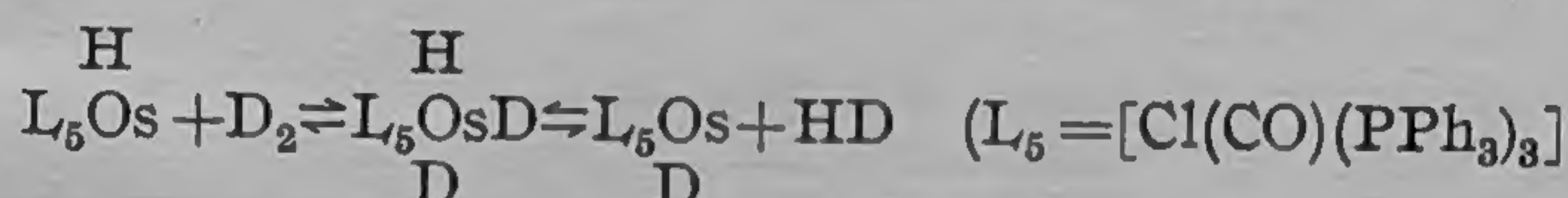
Analizele efectuate arată că în aceste condiții reacția are loc pînă la dispariția reactanților; la sfîrșitul reacției, masa combinației complexe a fost găsită neschimbată.

S-a stabilit, de asemenea, că această combinație pentacoordinată adițională reversibil atît hidrogenul cît și etilena:



Hidrogenarea acetilenei folosind drept catalizator combinația $[\text{IrH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ conduce la formarea etilenei și a etanului. Din cauza unei reacții concurente ireversibile a combinației complexe cu acetilena, această cataliză este mai puțin eficientă decît conversia etilenei.

Hidrogenarea catalitică a acetilenei la etilenă și etan a fost, de asemenea, realizată folosind drept catalizator o combinație complexă octaedrică d^6 , anume $[\text{OsHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$. Această combinație nu absoarbe în măsură apreciabilă hidrogenul, dar schimbă hidrogenul cu denteriu, schimb care pare a fi incompatibil cu un mecanism de disociere, și care pare să se producă pe calea unui intermediar octocoordinat de osmiu (IV), anume



Cu alte cuvinte există o dovadă pentru formarea unor aducți de hidrogen nestabili atît pentru catalizatorii penta cît și hexacoordinați. Astfel de aducți pot fi implicați direct în hidrogenarea etilenei.

Indiferent dacă pentru realizarea unei astfel de reduceri este necesar ca ambii reactanți — hidrogen și etilenă — să fie activați de atomul metalic central sau numai hidrogenul, ambele mecanisme posibile presupun un intermediar activ, cu o configurație nefavorabilă din punct de vedere energetic, și o cale simplă, o reducere reversibilă, pentru realizarea configurației inițiale.

Eficiența catalitică superioară în reacțiile de hidrogenare considerate a combinației $[\text{IrH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ (d^8) față de combinații d^8 , tetracoordinate înrudite ale aceluiași element, ca $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ se poate explica prin diferența în stabilitate a aducților activați; aductul hexacoordinat $[\text{H}_2\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ fiind cel mai stabil. După cum era de așteptat, aducții heptacoordinați, propuși ca intermediari activi pentru reacțiile catalizate de combinația $\text{IrH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ sînt mai labili, cu toate acestea concentrația lor la echilibru este totuși importantă.

Pentru aducți cu numere de coordinație (și stări de oxidare) mai înalte se poate prevedea o activitate catalitică încă mai mare, dar în aceste cazuri concentrațiile lor reduse micșorează eficiența catalitică așteptată.

Printre sistemele folosite drept catalizatori de hidrogenare sînt, de asemenea, o serie de combinații complexe ale clorurii de staniu (II) cu metale platinice. Astfel, Cramer și colaboratorii [33] semnalează hidrogenarea omogenă a etilenei și acetilenei la temperatura camerei și presiune atmosferică, folosind un catalizator de tipul Pt-SnCl_2 .

Dacă un amestec de etilenă și hidrogen 1:1 la presiune de o atmosferă este trecut printr-o soluție de clorură de staniu și acid cloroplatinic în metanol, are loc hidrogenarea rapidă și practic cantitativă a moleculei nesaturate.

În aceleași condiții un amestec de acetilenă și hidrogen conduce la etan și etilenă.

O proprietate care poate fi corelată cu activitatea catalitică a acestui sistem complex este capacitatea clorurii de staniu de a provoca coordinarea etilenei la platină. Astfel, reacționînd la presiunea atmosferică cu o soluție de K_2PtCl_4 , care conține și clorură de staniu (II), etilena conduce cantitativ la sarea lui Zeise. În absența clorurii de staniu, această sare nu se formează de loc.

Deoarece hidrogenarea olefinelor mai înalte cu un astfel de catalizator este mai dificilă s-a ajuns la concluzia că ușurința hidrogenării variază în același sens cu capacitatea olefinei de a funcționa ca ligand.

Clorura de staniu are în același timp rolul de a stabiliza ionul metalic central față de reducerea la metal.

Studiind izomerizarea și hidrogenarea selectivă a esterilor cu lanț lung nesaturat, Bailar și Itatani [34] extind aceste studii și la alte tipuri de compuși polinesaturați.

Catalizatorii frecvent folosiți în acest scop sînt de tipul general $(\text{R}_3\text{Q})_2\text{MX}_2$ (unde R reprezintă o grupare alchil sau aril, Q este fosfor, arsen sau stibiu, M platină, paladiu sau nichel, iar X un halogen sau pseudohalogen).

În cele mai multe cazuri la amestecul de reacție se adaugă un compus de tipul $\text{M}'\text{X}_2$ sau $\text{M}'\text{X}_4$ — unde M' reprezintă siliciu, germaniu, staniu sau plumb — care transformă unul, sau poate ambii liganzi X, din combinația complexă considerată într-un ligand $-\text{M}'\text{X}_3$.

La început s-a crezut că prezența a două metale este esențială pentru proprietățile catalitice ale combinației complexe respective. Studii mai recente au arătat însă că gruparea $-\text{M}'\text{X}_3$ funcționează în mod simplu ca un ligand electrol, care determină modificări în legătura $\text{M}-\text{H}$, într-o astfel de măsură încît combinația respectivă poate reacționa cu legăturile duble ale moleculelor nesaturate. În unele cazuri cel puțin, gruparea CN^- produce efecte similare.

Etapă importantă în procesele de hidrogenare catalitică cu astfel de combinații pare a fi formarea unei hidruri complexe cu legătura $\text{Pt}-\text{H}$ labilă. Cu cît această legătură este mai labilă cu atît hidrogenarea este mai eficientă. Labilitatea acestei legături și în consecință reactivitatea hidrurii complexe poate fi accentuată într-o mare măsură prin coordinarea la ionul metalic central a unor liganzi acceptori π , ca SnCl_3^- și SnBr_3^- .

- [1] Chatt, J. Duncanson, P. și Shaw, B. L. *Proc. Chem. Soc.*, (1957), 343
- [2] Owston, A. Partridge, L. și Rowe, P. *Acta Cryst.* 13, 246, (1960).
- [3] Eisenberg, R. și Ibers, J. A. *Inorg. Chem.*, 4, 773, (1966)
- [4] Clark, H. C. și Tsang, W. S. *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 529, (1967)
- [5] Sacco, A., Ugo, R. și Moles, A. *J. Chem. Soc.*, (1966), (1970)
- [6] Chatt, J. și Shaw, B. L. *J. Chem. Soc.*, (1962), 5082
- [7] Bailar, J. C. și Itatani, H. *Inorg. Chem.* 4, 1619, (1965)
- [8] Powell, J. și Shaw, B. L. *J. Chem. Soc.*, (1965), 3879
- [9] Chatt, J. și Hayter, R. G. *J. Chem. Soc.*, (1961), 2605
- [10] Taylor, Craig R. și Young, F. J. *Inorg. Chem.*, 5, 20, (1966)
- [11] Faigenbaum, H. M. și Wiberley, S. E. *Chem. Rev.*, (1963), 269
- [12] Burk, D., Hearon, J. Z., Caroline, L. și Schade, A. L. *J. Biol. Chem.*, 165, 723 (1946)
- [13] Vaska, L. *Science*, 140, 809, (1963)
- [14] La Placa, J. S. și Ibers, J. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 2581, (1965)
- [15] Vaska, L. și Catone, D. L. *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 5324, (1966)
- [16] Glen, K. și Rehm, K. Z. *Anorg. Chem.*, 227, 237, (1936); 235, 201, 211, (1938)
- [17] Vogt, L. H. *Inorg. Chem.*, 4, 1157, (1966)
- [18] Vaska, L. și Bath, S. S. *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 1333, (1966)
- [19] La Placa, J. S. și Ibers, J. A. *Inorg. Chem.*, 5, 405, (1966)
- [20] Vaska, L. *Science*, 152, 769, (1966)
- [21] Vaska, L. și Diluzio, J. W. *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 679, (1962)
- [22] Vaska, L. *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 5325, (1966)
- [23] Lawson, D. N., Osborn, J. A. și Wilkinson, G. *J. Chem. Soc.*, (1966), 1733
Baird, M. C., Lawson, D. N., Maque, J. T., Osborn, J. A. și Wilkinson, G. *Chem. Comm.*, (1966), 129
- [24] Collman, J. P. și Roper, W. R. *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 4008, (1965)
- [25] Baneryee, K. A., Vallariano, L. M. și Quagliano, J. V. *Coord. Chem. Rev.* (1966), 239; *Inorg. Chem.*, 3, 1557, (1964)
- [26] Halpern, J., Harrod, J. F. și James, B. R. *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 753, (1961)
- [27] Kwiatak, J., Mador, I. I. și Seyler, J. K. *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 304, (1962)
- [28] Sloan, M. F., Matlach, A. S. și Breslow, D. S. *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 4014, (1963)
- [29] Gillars, R. D., Osborn, J. A., Stockwell, P. B. și Wilkinson, G. *Proc. Chem. Soc.*, (1964), 284
- [30] Young, J. F., Osborn, J. A., Jardine, F. H. și Wilkinson, G. *Chem. Comm.* (1965), 131
- [31] Vaska, L. și Rhodes, R. E. *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 4970, (1965)
- [32] Vaska, L. *J. Nucl. Chem. Letters* 1, 89, (1965)
- [33] Cramer, R. D., Lenner, E. L., Lindsey, R. V. și Stolberg, U. G. *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 1691, (1963)
- [34] Bailar, J. C. și Itatani, H. *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 1592, (1967)

E R A T Ă

Pag.	Rîndul	În loc de:	Se va citi:
110	11 de jos	produsă	propusă
129	15 de sus	pentru	pentru care
159	6 de sus	unor neechivalenți	unor protoni neechivalenți
168	20 de sus	derivațiile	deviația
240	2 de sus	Ni (TAAB) (ClO) ₄	Ni (TAAB) (ClO ₄) ₂
399	19 de sus	a ⁷ —d ⁷	d ⁷ —d ⁷
421	11 de sus	1,2 A°	1,28 A°

Chimia combinațiilor complexe
P. Spacu și M. Brezeanu